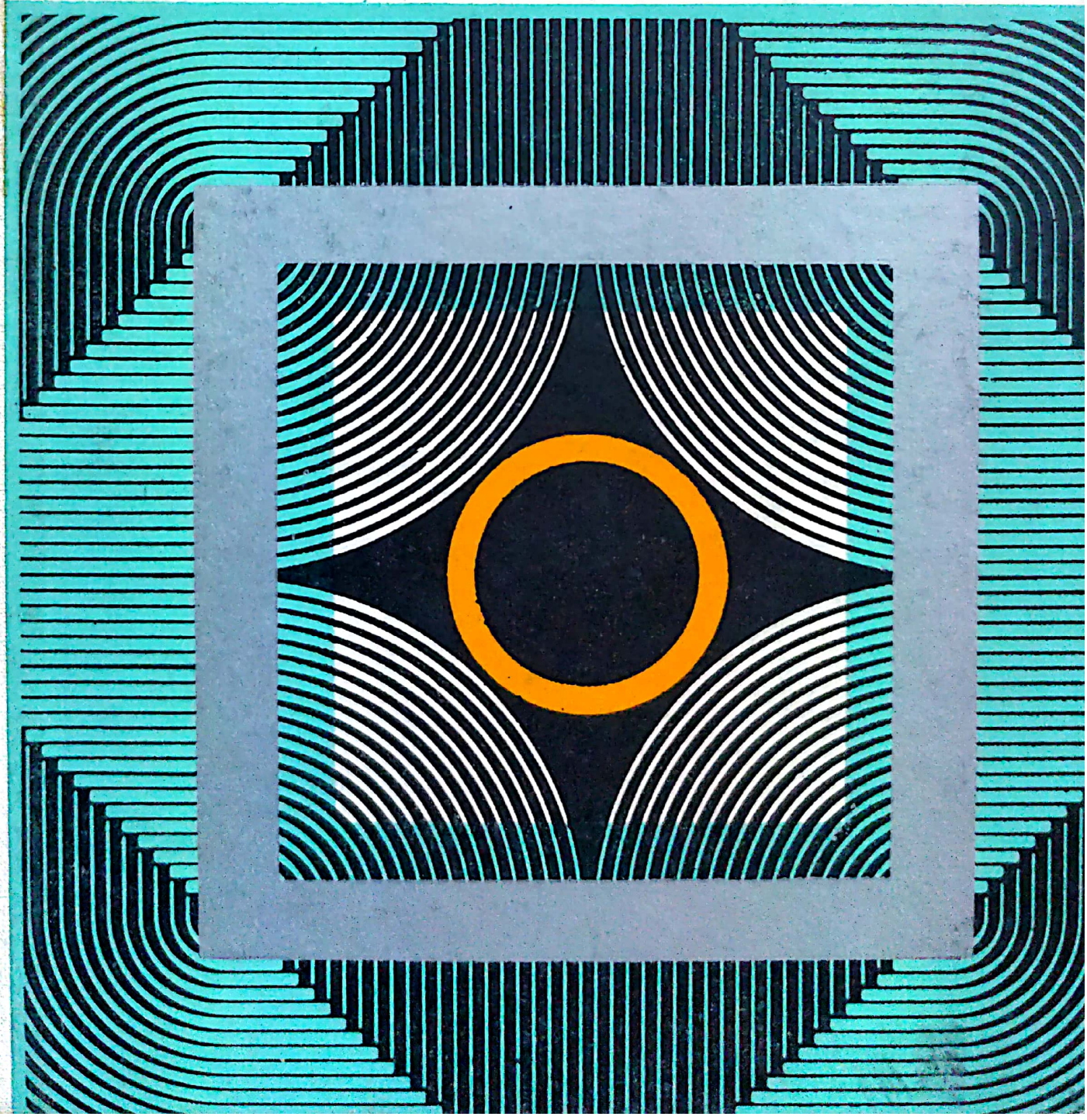
XI

EUGEN PINCOVSCHI

TEHNOLOGIA CHIMICĂ ANORGANICĂ

MANUAL PENTRU LICEE INDUSTRIALE CU PROFIL DE CHIMIE, CLASA A XI-A, ȘI ȘCOLI PROFESIONALE



Scanned with OKEN Scanner

Dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI

Scanned with OKEN Scanner

TEHNOLOGIE CHIMICĂ ANORGANICĂ

MANUAL PENTRU LICEE INDUSTRIALE CU PROFIL DE CHIMIE,
MESERIA OPERATOR CHIMIE ANORGANICĂ,
CLASA a XI-a, ȘI ȘCOLI PROFESIONALE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI – 1979

Capitolul 1

PROBLEME GENERALE

A. OBIECTUL TEHNOLOGIEI CHIMICE ANORGANICE

Tehnologia chimică anorganică are drept obiect studiul proceselor tehnologice care concură la obținerea unor compuși cu caracter anorganic.

Deși subîmpărțirea tehnologiei chimice în *anorganică* și *organică* tinde să devină convențională, ca urmare a dezvoltării marilor combinate chimce, pe principiul tehnologiilor integrate, totuși această subîmpărțire este utilă dat fiind faptul că anumite procese cu caracter anorganic, respectiv organic, pot prezenta particularități care să ducă la necesitatea studierii lor separate.

Principalele procese chimice care pot fi incluse în cadrul tehnologiilor cu profil anorganic se referă la fabricarea acizilor minerali, a bazelor minerale, a sărurilor și îngrășămintelor minerale, a oxizilor minerali. Industriile electrochimice și electrotermice, industria silicaților și metalurgia neferoasă, deși au la bază procese cu specific anorganic, s-au separat ca industrii și discipline de studiu, datorită anumitor particularități pe care le prezintă.

B. MATERII PRIME FOLOSITE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ

Materia primă este unul din elementele determinante ale oricărui proces tehnologic. Calitatea materiei prime, accesibilitatea și costul ei determină indicatorii calitativi și cantitativi ai producției.

Spre deosebire de materialele auxiliare, materia primă se regăsește în produsul finit, chiar dacă în urma reacției chimice nu se mai prezintă sub forma inițială.

Materia auxiliară intervine în procesul tehnologic de obținere a unui produs finit, dar nu se regăsește în acesta. Exemplu de materie auxiliară îl constituie amoniacul folosit la obținerea carbonatului de sodiu (Na_2CO_3) prin procedeul amoniacal, care nu apare în produsul finit, apa tehnologică, combustibilii etc.

Din punctul de vedere al proveniență lor, se disting materii prime minerale, vegetale și animale. În tehnologia chimică anorganică se folosesc aproape exclusiv materii prime minerale.

Ca materii prime pot fi utilizate minereuri metalifere și nemetalifere, precum și soluții de săruri din lacuri, mări și izvoare subterane.

Scanned with OKEN Scanner

Cîteva exemple de materii prime mai importante:

— *în industria compușilor cu sulf:*

sulful nativ, pirita (FeS_2), blenda (ZnS), galena (PbS), ghipsul ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) etc.;

— *în industria compușilor cu fosfor:*

fluorapatita ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$), clorapatita ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$), hidroxilapatita [$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$];

— *în industria compușilor cu potasiu:*

apa de mare, silvinitul ($KCl \cdot NaCl$), carnalitul ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), langbeinitul ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$);

— *în industria compușilor cu azot:*

azotul atmosferic, gazul metan etc.;

— *în industria compușilor cu sodiu:*

sarea gemă (NaCl), Na_2SO_4 etc.

Noțiunea de materie primă variază în funcție de nivelul tehnicii. Deșeurile industriale se pot folosi de asemenea ca materii prime. Acestea sînt considerate ca deșeuri atît timp cît nu se găsește o cale economică pentru valorificarea lor. În acest sens poate fi amintit cazul sărurilor naturale de potasiu, care erau considerate deșeuri la separarea clorurii de sodiu din silvinit. Prin stabilirea unor tehnologii economice de prelucrare, aceste minereuri au devenit materii prime importante pentru obținerea îngrășămintelor minerale cu potasiu.

Aceeași substanță poate fi materie primă sau produs finit, aceasta fiind funcție de tehnologia care se aplică. Acidul sulfuric este un produs finit în industria de acid sulfuric, dar constituie materie primă la obținerea acidului fosforic și a multor altor produși ai industriei chimice anorganice.

Una din condițiile unei industrii moderne este folosirea completă și complexă a materiei prime. Un exemplu în acest sens este utilizarea sulfurilor polimetalifere care au fost considerate mult timp numai materii prime pentru sulf. În prezent ele se valorifică complet, utilizîndu-se pe lîngă sulful conținut și fier, cupru, zinc etc. Tot un exemplu în acest sens îl poate constitui utilizarea completă și complexă a minereurilor cu fosfor. Se obține fosfor ca H_3PO_4, iar fluorul conținut în materia primă se folosește la obținerea hexafluosilicatului de sodiu (Na_2SiF_6) și a diverselor fluoruri (NaF, AlF_3 etc.).

În momentul de față, mineralogia cunoaște aproximativ 2 500 minerale diverse, care diferă între ele prin compoziția lor chimică, prin proprietățile fizice, prin forma cristalelor și prin alte caracteristici.

Conținutul de elemente chimice al scoarței Pămîntului (pînă la adîncimea de 16 km) este foarte neomogen: 99,5% din aceasta este formată din 14 elemente (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Al, Ti, C, Cl, P, S).

Unele elemente sînt extrem de dispersate în limitele scoarței terestre accesibile extracției, pe cînd altele sînt concentrate sub formă de acumulări izolate (zăcăminte).

4857

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca materia primă să poată corespunde cerințelor unui anumit proces tehnologic, aceasta este supusă unor operații pregătitoare, mecanice, uneori și chimice, precum și unei îmbogățiri în elementul util pe care-l conține.

Este rațional ca prepararea și îmbogățirea să se facă la locul de extracție a minereurilor, aceasta ducînd la micșorarea cheltuielilor de depozitare și transport.

C. RANDAMENTUL ȘI VITEZA DE TRANSFORMARE A MATERIILOR PRIME ÎN PRODUȘI FINIȚI

Condițiile de desfășurare a proceselor tehnologice se aleg astfel încît să asigure *randamente* ridicate de transformare a materiilor prime (reactanților) în produși finiți, precum și *productivități* ridicate ale instalațiilor.

Randamentul unui proces chimic nu poate depăși o anumită valoare maximă. În cazul proceselor reversibile, această valoare maximă, denumită și *randament* sau *conversie la echilibru*, depinde de temperatură, presiune și concentrația reactanților, fiind determinată de echilibrul chimic al procesului respectiv.

Productivitatea instalației este determinată de viteza transformărilor chimice dintre reactanți, care, la rîndul ei, depinde de temperatură, presiune și concentrația reactanților[1]. Cu cît procesul chimic se apropie mai mult de starea de echilibru (respectiv conversia se apropie de conversia maximă) cu atît viteza procesului scade, scăzînd în mod corespunzător și productivitatea instalației. De aceea, între productivitate și randament trebuie stabilit întotdeauna un raport optim.

În cele ce urmează vor fi analizate principalele probleme legate de randamentul (conversia) și viteza proceselor chimice.

Se consideră procesul de sinteză al amoniacului din elemente:

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 \rightleftharpoons NH_3 \quad (1)$$

Pentru determinarea conversiei la echilibru X_e se scrie expresia constantei de echilibru, în funcție de fracțiile molare x ale reactanților în momentul stabilirii echilibrului:

$$K_x = \frac{x_{NH_3}}{{}^1/_2 x_{N_2} \cdot {}^3/_2 x_{H_2}} \quad (2)$$

Întrucît relația (2) conține trei necunoscute (x_{NH_3}, x_{N_2} și x_{H_2}) pentru rezolvarea acesteia mai sînt necesare încă două relații, și anume:

$$x_{H_2} = 3x_{N_2} \quad (3)$$

(conform stoechiometriei reacției de sinteză a amoniacului) și

$$x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1 \quad (4)$$

(suma fracțiilor molare a unui amestec de gaze este egală cu unitatea).

[1] Viteza proceselor chimice este influențată, de asemenea, de procesele de difuzie, care sînt studiate la chimie fizică.

Scanned with OKEN Scanner

Sinteza amoniacului din elemente decurge cu contracție de volum. În consecință conversia la echilibru poate fi calculată cu ajutorul relației:

$$X_e = \frac{2x_{NH_3}}{1 + x_{NH_3}} \qquad (5)$$

Relația (5) rezultă din următoarele considerații:

Prin definiție, $X_e = \frac{\text{volumul de gaze care a reacționat}}{\text{volumul inițial total gaze de sinteză}}$.

După reacție, 1 volum gaze conține x_{NH_3} volume amoniac, care a provenit din $2x_{NH_3}$ volume gaze reacționate. Rezultă că, înainte de reacție, volumul gazelor de sinteză era $1 - 2x_{NH_3} + x_{NH_3} = 1 + x_{NH_3}$ și deci:

$$X_e = \frac{2x_{NH_3}}{1 + x_{NH_3}}$$

Exemplu. Să se determine conversia la echilibru în cazul procesului de sinteză a amoniacului, la 450°C și 50 at (în aceste condiții $K_x = 0{,}335$).

Prin corelarea relațiilor (2), (3) și (4) se obține:

$$x^2_{NH_3} - 11{,}2x_{NH_3} + 1 = 0$$

a cărei soluție este $x_{NH_3} = 0{,}0895$

$$X_e = \frac{2 \times 0{,}0895}{1 + 0{,}0895} = 0{,}164 \text{ (sau } 16{,}4\%).$$

Conversiile obținute în condiții practice sînt întotdeauna mai mici decît conversiile la echilibru. Aceasta deoarece, pe măsură ce procesul se apropie de starea de echilibru, viteza acestuia tinde către zero.

VITEZA PROCESELOR CHIMICE

Un proces chimic poate decurge cu viteze diferite, în funcție de condițiile de lucru. Aceste condiții se referă la natura mediului de reacție, temperatura și presiunea de lucru, concentrația reactanților, intensitatea amestecării acestora, prezența unor substanțe cu efect catalitic.

Procesele chimice pot avea loc în *sisteme omogene* sau în *sisteme eterogene*. Astfel, reacțiile care au loc în gaze, soluții sau amestecuri de lichide miscibile sînt *reacții în fază omogenă*, deoarece, amestecurile de gaze, soluțiile și amestecurile de lichide miscibile între ele reprezintă o singură fază (gazoasă, respectiv lichidă).

De exemplu, sinteza acidului clorhidric din elemente este o reacție în fază omogenă (gazoasă):

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ HCl \qquad (6)$$

Reacțiile care se desfășoară în sisteme formate din două sau mai multe faze sînt *reacții eterogene*.

De exemplu, arderea sulfurii de zinc în prezența aerului, conform reacției:

$$ZnS + 3/2\ O_2 \rightarrow ZnO + SO_2 \qquad (7)$$

este o reacție eterogenă, deoarece sistemul este format din două faze solide (ZnS și ZnO) și o fază gazoasă (amestecul de aer și bioxid de sulf constituie o singură fază).

Scanned with OKEN Scanner

Cinetica proceselor chimice care au loc în fază omogenă prezintă anumite particularităţi faţă de procesele eterogene. Acest lucru se datoreşte faptului că, în sistemele eterogene, viteza de reacţie este influenţată de natura suprafeţelor de contact între diferitele faze, de mărimea acestora şi de intensitatea contactului dintre faze (care la rîndul său determină viteza de difuziune a diferiţilor componenţi în interiorul unei faze). De aceea cinetica acestor procese prezintă anumite particularităţi.

a. Cinetica reacţiilor chimice în sisteme omogene

Viteza reacţiilor chimice în sisteme omogene depinde de *concentraţiile reactanţilor* şi de *temperatură*. Dacă reacţia decurge în prezenţă de *catalizatori*, atunci viteza depinde şi de natura catalizatorului.

Influenţa concentraţiei reactanţilor. S-a stabilit că viteza de reacţie în mediu omogen este direct proporţională cu produsul concentraţiilor reactanţilor ridicate la puteri egale cu coeficienţii stoechiometrici respectivi. De exemplu, în cazul reacţiei:

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \tag{8}$$

viteza de reacţie w va fi:

$$w = K \cdot C_{NO}^2\, C_{O_2} \tag{9}$$

în care: K reprezintă constanta vitezei de reacţie (valoarea acesteia se determină experimental);

C_{NO} şi C_{O_2} — concentraţiile, la un moment dat, ale reactanţilor.

Influenţa temperaturii. Viteza de reacţie creşte cu creşterea temperaturii, ca urmare a creşterii valorii constantei vitezei de reacţie.

Variaţia constantei de viteză cu temperatura se reprezintă de obicei, cu ajutorul relaţiei:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = n \tag{10}$$

în care:

K_T reprezintă constanta de viteză la temperatura T;
K_{T+10} — constanta de viteză la temperatura $T + 10$ grade;
n — coeficientul de temperatură al vitezei de reacţie.

Pentru calculul constantei vitezei de reacţie se poate folosi relaţia:

$$ln\ K = -\frac{A}{T} + B, \tag{11}$$

în care A şi B sînt constante caracteristice pentru o reacţie dată (determinate experimental).

Relaţia (11) permite, de asemenea, calculul coeficientului de temperatură al vitezei de reacţie. Scriind această relaţie sub forma:

$$K = e^{-\frac{A}{T} + B}$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă:

$$n = \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{e^{-\frac{A}{T+10}+B}}{e^{-\frac{A}{T}+B}} = e^{-A\left(\frac{1}{T+10}-\frac{1}{T}\right)} \approx e^{\frac{10A}{T^2}}$$

sau

$$\log n = 4{,}34\,\frac{A}{T^2} \qquad (12)$$

Particularităţile reacţiilor în soluţii. Deşi soluţiile repezintă medii omogene, totuşi desfăşurarea reacţiilor în soluţii prezintă anumite particularităţi. Astfel, la concentraţii suficient de mari, în expresia vitezei de reacţie trebuie introduse, de fapt, nu concentraţiile, ci *activităţile reactanţilor*. Rezultă că pentru o reacţie de tipul

$$\nu_1 A + \nu_2 B + \nu_3 C \rightarrow \text{produşi de reacţie} \qquad (13)$$

expresia vitezei de reacţie va fi

$$w = K \cdot a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2} \cdot a_C^{\nu_3}, \qquad (14)$$

în care a_A, a_B, a_C reprezintă activităţile reactanţilor A, B şi C.

Se ştie că activitatea reprezintă produsul dintre concentraţie şi coeficientul de activitate ($a = \gamma C$).

În consecinţă, expresia vitezei de reacţie (14) devine:

$$w = \gamma_A^{\nu_1} \cdot \gamma_B^{\nu_2} \cdot \gamma_C^{\nu_3} \cdot C_A^{\nu_1} \cdot C_B^{\nu_2} \cdot C_C^{\nu_3} \qquad (15)$$

În timp ce la gaze coeficienţii de activitate sînt practic egali cu 1 într-un larg interval de presiuni, la soluţii pot varia mult cu concentraţia, datorită interacţiunilor mult mai puternice dintre molecule. Aceasta duce evident la modificarea corespunzătoare a constantei vitezei de reacţie.

Natura solventului are, de asemenea, un rol esenţial în modificarea constantei de viteză. Acest lucru se explică prin diferenţa de polaritate a diferiţilor dizolvanţi şi prin efectele diferite de solvatare.

Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că soluţiile constituie un mediu propice pentru desfăşurarea reacţiilor catalitice omogene. Multe procese chimice se realizează cu ajutorul catalizei omogene în soluţii.

Din cele arătate rezultă că mediul de reacţie are un rol deosebit în desfăşurarea proceselor chimice.

b. Cinetica proceselor chimice eterogene

Viteza proceselor eterogene depinde de suprafaţa de contact dintre faze şi, în special, de viteza de difuziune a diferiţilor componenţi ai reacţiei în interiorul fazelor.

Un exemplu tipic de proces eterogen în care viteza de difuziune are o importanţă deosebită, îl constituie *atacul minereurilor*.

Viteza de dizolvare este dată în acest caz, de relaţia:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{DS}{\delta}(C_s - C) \qquad (16)$$

în care: D reprezintă coeficientul de difuziune a substanţei;

S — suprafaţa de contact între faze;
δ — grosimea stratului limită de difuziune;
C_s — concentraţia soluţiei saturate în componentul considerat L;
C — concentraţia substanţei dizolvate.

Din relaţia (16) rezultă că reacţia decurge cu atît mai rapid cu cît suprafaţa de contact dintre faze este mai mare, ceea ce practic se poate realiza prin mărunţirea minereului. Viteza de reacţie creşte, de asemenea, cu micşorarea grosimii stratului de difuziune δ, ceea ce se realizează printr-o agitare puternică a masei de reacţie. Viteza poate fi mărită şi prin micşorarea concentraţiei C a substanţei dizolvate. În acest scop se foloseşte fie percolarea (tratarea solidului cu porţiuni mereu reînnoite de lichid), fie atacul în contracurent (tratarea porţiunilor de minereu din ce în ce mai sărace în substanţă activă cu lichid din ce în ce mai pur, adică cu un conţinut mic de substanţă dizolvată).

Coeficientul de difuziune are un rol important în ceea ce priveşte viteza proceselor eterogene. În general, coeficienţii de difuziune sînt relativ mari în lichide şi gaze, avînd valori mult mai scăzute în solide. Aşa se explică faptul că reacţiile chimice între două solide se produc foarte greu.

Coeficientul de difuziune poate fi mărit prin creşterea temperaturii, însă într-un ritm relativ lent. Aşa se explică de ce reacţiile eterogene, a căror viteză este determinată de difuziune sînt mult mai puţin accelerate de ridicarea temperaturii decît reacţiile omogene. De exemplu, o creştere a temperaturii cu 10°C măreşte, în medie, de două ori viteza unei reacţii omogene şi numai cu 25% a unei reacţii eterogene. De aceea, procesele eterogene sînt, în general, mult mai lente decît cele omogene.

Aşadar, cinetica produselor eterogene prezintă o serie de particularităţi esenţiale în raport cu cinetica proceselor omogene. Neluarea în consideraţie a acestora poate duce la erori mari în proiectarea reactoarelor chimice.

Cataliza eterogenă. Unele procese chimice omogene decurg cu o viteză extrem de mică. Prin punerea în contact a reactanţilor cu o nouă fază (de obicei solidă), denumită *catalizator*, viteza procesului creşte considerabil. Din omogen procesul devine astfel eterogen. De aici şi denumirea de *cataliză eterogenă*.

În cazul proceselor catalitice eterogene, reacţia chimică are loc în întregime pe suprafaţa catalizatorului denumită *suprafaţă de contact*. Prin adsorbţia reactanţilor pe această suprafaţă legăturile chimice din moleculele acestora sînt mult slăbite, permiţîndu-le să reacţioneze mult mai uşor. Aşadar, *catalizatorul micşorează energia de activare a reactanţilor, mărind în mod corespunzător viteza de reacţie*.

Catalizatorul este cu atît mai activ cu cît realizează o micşorare mai accentuată a energiei de activare. Activitatea acestuia depinde nu numai de compoziţia chimică ci mai ales de structura sa (mărimea şi distribuţia porilor, mărimea şi natura suprafeţei de contact).

Scanned with OKEN Scanner

Experimental s-a constatat că nu toată suprafața de contact este eficientă din punct de vedere catalitic ci numai anumite locuri de pe suprafață (cu o energie liberă și o reactivitate chimică sporită) denumite *centri activi*. Aceștia sînt situați preferențial în muchiile și vîrfurile microcristalelor, adică în locurile în care atomii au mai multe valențe nesatisfăcute, deci sînt mai reactivi.

Cataliza eterogenă are un rol deosebit în tehnologia chimică anorganică. Numeroase procese chimice de mare importanță, cum sînt obținerea acidului sulfuric, a amoniacului, a acidului azotic etc. n-ar putea fi concepute fără aportul acesteia. De aceea, atunci cînd vor fi analizate tehnologiile respective, se va insista, în mod deosebit, asupra condițiilor de realizare a proceselor catalitice.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

TEHNOLOGIA PRODUSELOR SODICE

În categoria produselor sodice intră *carbonatul de sodiu* și o serie de compuși derivați din acesta, cum sînt *hidroxidul de sodiu*, *bicarbonatul de sodiu*, *silicatul de sodiu*.

Carbonatul de sodiu se obține sub formă anhidră (soda calcinată).

Este un praf alb, cristalin, cu densitatea de 2530 kg/cm³. Densitatea volumetrică este de numai 500—600 kg/m³. Prin densificarea sodei calcinate (de exemplu, prin presare între valțuri) se obține așa-numita sodă grea, care se prezintă sub formă de granule compacte, cu densitatea volumetrică sporită (circa 1 000 kg/m³), fapt care a determinat extinderea domeniilor de utilizare a sodei. Tot din carbonat anhidru se obține și carbonatul de sodiu cristalizat ($Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$).

Soda calcinată, pe lîngă numeroasele sale utilizări, constituie materia primă de bază pentru fabricarea celorlalte produse sodice.

Producția mondială de sodă este de ordinul zecilor de milioane tone. În țara noastră producția de sodă la nivelul anului 1978 a ajuns la peste 1 milion tone. Creșterea producției s-a realizat prin extinderea și modernizarea fabricilor de sodă de la Ocna-Mureș și Govora.

Carbonatul de sodiu are numeroase utilizări industriale. Aproximativ 40% din producția totală de sodă calcinată se utilizează în industria sticlei. Cantități mari de sodă sînt folosite în industria chimică la fabricarea unor săruri de sodiu (*fosfați*, *sulfiți*, *sulfați*, *nitrați* etc.) sau ca agent de neutralizare. Aproape toate fabricile consumă sodă pentru epurarea apei folosite în diverse procese tehnologice, tratarea apelor reziduale înainte de a fi deversate sau reținerea compușilor acizi din gazele reziduale. Industria celulozei și hîrtiei, textilă, metalurgică, consumă, de asemenea, cantități importante de sodă calcinată.

Soda cristalizată se întrebuințează în industria textilă și pentru uz casnic, avînd o viteză de dizolvare mai mare decît a sodei calcinate.

Bicarbonatul de sodiu este folosit la fabricarea agenților de spumare, a agenților de stingere a incendiilor, pentru produse medicale, la fabricarea pulberilor de copt, ca agent blînd de neutralizare etc.

Împreună cu carbonatul de sodiu formează cristale complexe de sescvicarbonat de sodiu $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, folosit sub denumirea de „sodă neutră" în industria textilelor fine (stofe de lînă etc.).

Hidroxidul de sodiu (soda caustică) se utilizează pe scară largă la fabricarea săpunurilor, în industria mătăsii artificiale, industria coloranților, la rafinarea țițeiului, în industria celulozei și hîrtiei, pentru mercerizarea bumbacului în industria textilă, pentru regenerarea cauciucului etc. În industria

Scanned with OKEN Scanner

chimică, soda caustică se mai folosește la fabricarea oxidului de aluminiu, a fenolului sintetic și a numeroase produse organice.

Silicatul de sodiu, sub formă de soluție se numește și *„sticlă solubilă"*. Se utilizează la fabricarea silicagelului, ca agent de flotare la concentrarea minereurilor, ca material ignifug de impregnare, ca liant pentru chituri antiacide.

Sticla solubilă se folosește, de asemenea, ca adaos la fabricarea săpunului, a detergenților, a amestecurilor abrazive etc.

A. FABRICAREA CARBONATULUI DE SODIU

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Pentru fabricarea carbonatului de sodiu au fost propuse, în decursul timpului, diferite procedee și anume: obținerea directă din zăcăminte naturale de carbonat de sodiu (care conțin $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ și $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) și obținerea indirectă, utilizînd drept materie primă de bază *clorura de sodiu*.

Obținerea directă din zăcăminte naturale este utilizată în mică măsură, datorită răspîndirii neomogene a acestora ca și a concentrației relativ scăzute în produse utile.

Obținerea carbonatului de sodiu din clorură de sodiu se realizează astăzi prin așa-numitul *procedeu amoniacal*[1], brevetat la sfîrșitul secolului trecut, care, de atunci s-a dezvoltat continuu, impunîndu-se treptat în întreaga lume.

Pînă la apariția procedeului amoniacal, carbonatul de sodiu era obținut prin *procedeul Leblanc* (după numele inventatorului care a propus acest procedeu în 1791). Acest procedeu constă, în esență, din următoarele faze:

— obținerea sulfatului de sodiu din clorură de sodiu și acid sulfuric:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl \qquad (1)$$

— topirea reducătoare a amestecului de sulfat de sodiu, cărbune și carbonat de calciu:

$$Na_2SO_4 + 2\,C + CaCO_3 \xrightarrow{1\,000°C} Na_2CO_3 + CaS + 2\,CO_2 \qquad (2)$$

— extragerea cu apă a sodei din topitură, urmată de concentrarea și cristalizarea acesteia.

La început, produsele secundare (HCl și CaS) nu erau utilizate, constituind pierderi și surse de poluare a mediului. Cu timpul, s-au elaborat diverse metode de prelucrare a acestor deșeuri, transformîndu-se acidul clorhidric în clor, iar sulfura de calciu în carbonat de calciu și hidrogen sulfurat, folosit la obținerea acidului sulfuric.

Principalele dezavantaje ale procedeului Leblanc sînt calitatea inferioară a sodei (85—92% Na_2CO_3, 4—8% Na_2SO_4, restul impurități insolubile), coroziunea intensă a utilajelor, productivitatea scăzută. Așa se explică de ce acest procedeu a fost părăsit imediat după elaborarea *procedeului amoniacal*, mai avantajos sub aspect tehnic și economic.

[1] Procedeul amoniacal este cunoscut sub denumirea de procedeul Solvay.

Scanned with OKEN Scanner

În procedeul amoniacal, materiile prime sînt *clorura de sodiu, carbonatul de calciu şi amoniacul*, acesta din urmă fiind continuu regenerat şi recirculat în proces.

Principalele faze ale procedeului amoniacal sînt următoarele:

— prepararea materiilor prime (purificarea soluţiei de clorură de sodiu, obţinerea bioxidului de carbon prin calcinarea carbonatului de calciu);

— absorbţia amoniacului în soluţia de clorură de sodiu purificată;

— carbonatarea cu bioxid de carbon, a soluţiei amoniacale, în scopul obţinerii bicarbonatului de amoniu:

$$NH_4OH + CO_2 = NH_4HCO_3 \quad (3)$$

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (4)$$

— filtrarea suspensiei de bicarbonat de sodiu, în scopul separării bicarbonatului de soluţia conţinînd săruri de amoniu;

— calcinarea bicarbonatului de sodiu:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (5)$$

— recuperarea amoniacului din soluţia rezultată de la filtrarea bicarbonatului de sodiu:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \quad (6)$$

Amoniacul recuperat este reintrodus în ciclul de fabricaţie, iar soluţia reziduală conţinînd clorura de calciu este deversată în afara fabricii.

Corelaţia dintre fazele procesului tehnologic reiese din figura 1.

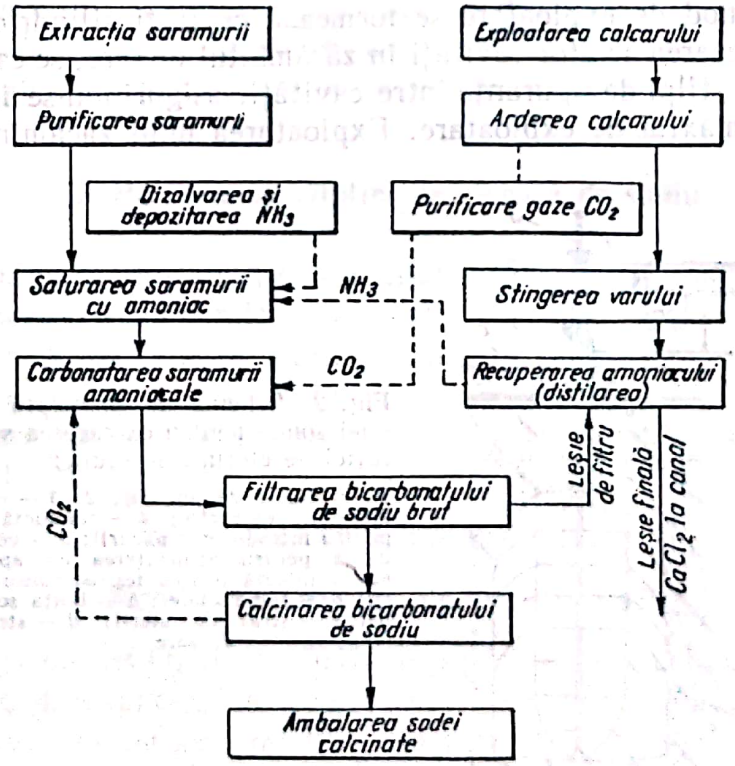


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic de fabricare a sodei prin procedeul amoniacal (Solvay).

Scanned with OKEN Scanner

a. Obținerea soluției de clorură de sodiu

Clorura de sodiu, utilizată pentru fabricarea carbonatului de sodiu, se obține din apa mărilor și oceanelor și din zăcăminte (sare gemă).

În țara noastră se utilizează clorura de sodiu extrasă din zăcăminte sub formă de soluție saturată (310—315 g/l). Pentru extracție se aplică procedeul sondelor. În acest caz, apa se pompează sub presiune la baza straturilor de sare. Sonda folosită în acest scop, reprezentată schematic în figura 2, este asemănătoare cu cea folosită în procedeul Frasch de extragere a sulfului. La deschiderea acestei sonde se forează un puț pînă la baza stratului de sare. În zona sterilului se introduce o coloană care se cimentează (coloana de ancoraj *1*). În interiorul puțului, trecînd prin coloana de ancoraj, se suspendă două coloane concentrice mobile *2* și *3*.

După ce sonda a fost adusă în regim de funcționare, prin coloana *2* se trimite apă, iar prin coloana *3* se extrage soluția saturată de clorură de sodiu. Coloana *2* se ridică continuu sau în trepte mici, pe măsură ce frontul de dizolvare avansează în zăcămîntul de sare; coloana *3* se ridică numai atunci cînd noroiul adunat la talpa sondei tinde să înfunde coloana.

Pentru a dirija dizolvarea către pereții laterali, prin spațiul dintre coloanele *1* și *2* se introduce păcură care se ridică deasupra apei protejînd astfel bolta sondei.

Prin acest mod de exploatare se formează cavități cilindrice. Diametrul, înălțimea și așezarea acestor cavități în zăcămîntul de sare, se calculează astfel încît să rămînă stîlpi de siguranță între cavități, asigurîndu-se în același timp un coeficient maxim de exploatare. Exploatarea unui zăcămînt se face suc-

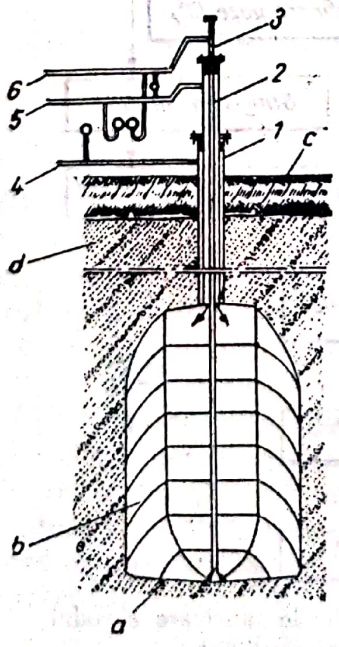


Fig. 2. Schema de principiu a unei sonde pentru extragerea soluției de clorură de sodiu:

1 — coloană de ancoraj; *2*, *3* — coloane de extracție; *4* — conductă pentru introducerea păcurii; *5* — conductă pentru alimentarea cu apă; *6* — conductă pentru ieșirea saramurii; *a* — talpa sondei; *b* — bolta sondei; *c* — strat de steril; *d* — strat de sare.

Scanned with OKEN Scanner

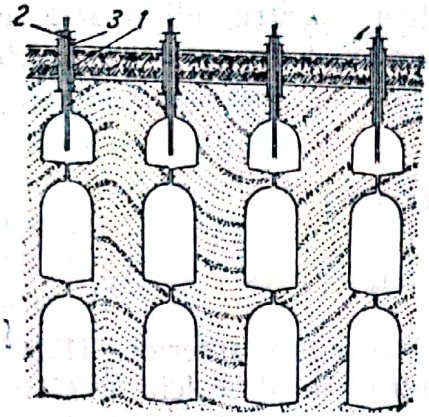


Fig. 3. Secțiune verticală schematică într-un cîmp de sonde:

1 — coloană de ancoraj; *2, 3* — coloane de extracție.

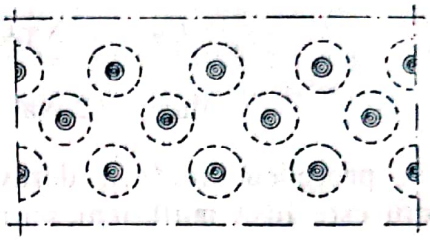


Fig. 4. Amplasarea sondelor.

cesiv și ascendent (fig. 3). Sondele se amplasează în cîmpuri după o rețea cu ochiuri rombice, așa cum se vede în figura 4.

Saramura obținută prin dizolvarea clorurii de sodiu în zăcămînt sau la suprafață conține impurități solide și, alături de clorura de sodiu, o serie de substanțe dizolvate, cum sînt: sulfatul de calciu, bicarbonatul de calciu, clorura de calciu, clorura de magneziu, sulfatul de magneziu. În cursul fazelor de amonizare și carbonatare, aceste săruri pot reacționa cu amoniacul și bioxidul de carbon, formînd precipitate de hidroxid de magneziu și carbonat de calciu, care se depun sub formă de cruste pe pereții instalațiilor.

Pentru a preveni neajunsurile care decurg din formarea acestor cruste se impune precipitarea impurităților și separarea lor înainte ca saramura să fie introdusă în procesul propriu-zis de fabricație a sodei.

b. Purificarea soluției de clorură de sodiu

Pentru eliminarea din soluție a ionilor de calciu și magneziu, în practică se utilizează următoarele procedee:

— *procedeul cu carbonat de sodiu și hidroxid de calciu;*

— *procedeul cu carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu.*

Reacțiile care au loc în cazul procedeului cu carbonat de sodiu și hidroxid de calciu sînt următoarele:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,Na^+ \qquad (7)$$

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ca^{2+} \qquad (8)$$

Precipitatele de $CaCO_3$ și $Mg(OH)_2$ se separă prin decantare.

Principalele dezavantaje ale acestui procedeu sînt următoarele:

— viteza reacției (8) este relativ scăzută;

— hidroxidul de calciu trebuie adăugat în suspensie, ceea ce duce la diluarea soluției de clorură de sodiu;

Scanned with OKEN Scanner

— din reacția (8) rezultă ioni de calciu, pentru eliminarea cărora este necesară o cantitate suplimentară de carbonat de sodiu (v. reacția 7).

În cazul procedeului cu carbonat și hidroxid de sodiu reacțiile de precipitare ale impurităților sînt:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ Na^+ \qquad (9)$$

$$Mg^{2+} + 2\ NaOH = Mg(OH)_2 + 2\ Na^+ \qquad (10)$$

Acest procedeu înlătură dezavantajele procedeului anterior. Hidroxidul de sodiu este însă mult mai scump decît hidroxidul de calciu.

Instalația folosită pentru purificarea saramurii prin procedeul cu carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu este reprezentată în schema din figura 5.

Din rezervorul de depozitare *1*, soluția de clorură de sodiu este trimisă cu pompa *2* în rezervorul distribuitor *3*, așezat în punctul cel mai înalt al instalației, pentru a asigura circulația soluției pe baza diferenței de nivel. De aici, prin intermediul regulatorului de debit *4*, soluția intră în colectorul tubular *5*, unde se amestecă cu reactivii de precipitare (Na_2CO_3 și NaOH) dozați din rezervoarele *6* și *8*, prin intermediul regulatoarelor de debit *7* și *9*, prevăzute cu orificii calibrate.

Din colectorul tubular, soluția de clorură de sodiu și reactivii de precipitare intră tangențial în vasul de reacție *10*, asigurîndu-se astfel o amestecare bună a reactanților. Dacă temperatura din reactor este de 15—20°C, timpul de staționare al reactanților în vasul de reacție *10* trebuie să fie de minimum 30 min, pentru a se asigura precipitarea completă a impurităților. Cînd temperatura crește, timpul necesar precipitării impurităților scade.

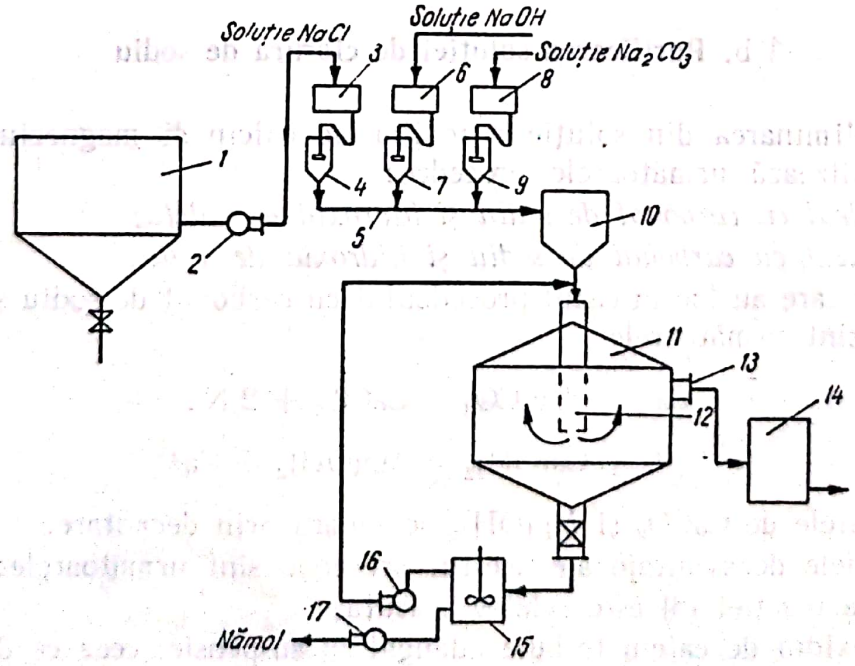


Fig. 5. Schema instalației de purificare a saramurii.

Scanned with OKEN Scanner

Din vasul de reacție, soluția conținînd precipitatele de $CaCO_3$ și $Mg(OH)_2$ intră în decantorul *11* prin tubul central *12*, de unde se repartizează uniform pe întreaga secțiune a decantorului. Particulele de precipitat se depun la fundul decantorului, de unde este evacuat periodic (la 4—8 ore), prin șanțuri dispuse lateral, în rezervorul de nămol *15*, prevăzut cu agitator. Soluția clară separată deasupra nămolului se retrimite în decantor cu pompa *16*. Nămolul, după diluare cu apă, este trimis la canal cu pompa *17*.

Soluția purificată are o mișcare ascensională, deversînd din decantor în jgheabul colector, de unde, prin preaplinul *13*, trece în rezervorul tampon de saramură purificată *14*.

Purificarea soluției de clorură de sodiu este un proces continuu. Pentru un debit de soluție purificată de 750—800 m^3/24 h, corespunzînd la o producție de 150 t Na_2CO_3 24 h (în cazul în care se folosesc ca reactivi de precipitare Na_2CO_3 și NaOH) este necesară o suprafață a decantorului de circa 50 m^2.

După purificare saramura trebuie să fie perfect limpede, să conțină circa 310 g/l clorură de sodiu și numai cantități mici de impurități (0,05 g/l $CaCl_2$, 0,03 g/l $MgCl_2$, 55 g/l Na_2SO_4).

c. Obținerea bioxidului de carbon și a oxidului de calciu

Bioxidul de carbon necesar fabricării carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal se obține prin descompunerea termică a carbonatului de calciu (calcar), conform reacției:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \qquad (11)$$

Procesul de descompunere termică a carbonatului de calciu are loc la temperatură înaltă (aproximativ 1 100°C) cu absorbție de căldură (proces endoterm).

Căldura necesară pentru descompunerea calcarului se obține prin arderea unui combustibil, de obicei *cocs*, care se introduce în cuptor odată cu calcarul. Prin arderea calcarului se obține, totodată, o cantitate suplimentară de CO_2.

Pentru descompunerea carbonatului de calciu se folosesc cuptoare de diferite tipuri. Cel mai utilizat în industria sodei este cuptorul vertical cu funcționare continuă. Amestecul de calcar și cocs se introduce pe la partea superioară a cuptorului, materialul ars fiind evacuat continuu pe la partea inferioară. Aerul necesar arderii cocsului este introdus pe la partea inferioară, circulînd în contracurent cu materialul solid.

Pentru realizarea unei arderi corespunzătoare a calcarului trebuie respectate anumite condiții de lucru. Aceste condiții se referă la regimul termic al cuptorului și la calitatea calcarului și a combustibilului. Regimul termic trebuie astfel ales încît să asigure o descompunere cît mai completă a carbonatului de calciu, o calitate corespunzătoare a oxidului de calciu

Scanned with OKEN Scanner

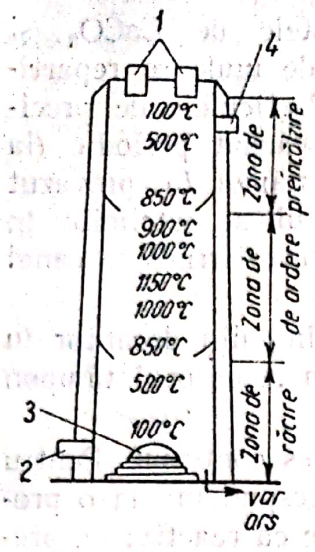


Fig. 6. Repartizarea zonelor termice în cuptorul vertical de var:

1 — guri de alimentare cu amestec de calcar şi cocs; *2* — gură de alimentare cu aer; *3* — melc pentru extragerea varului ars; *4* — gură de evacuare a gazelor cu bioxid de carbon.

(var) şi o compoziţie optimă a gazelor care părăsesc cuptorul.

În figura 6 este prezentată repartizarea temperaturilor în cuptorul vertical de var. Acesta se împarte în trei zone: de preîncălzire, de ardere şi de răcire.

Zona de preîncălzire este situată la partea superioară, cuprinzînd 25—35% din întregul volum al cuptorului. În această zonă, gazele fierbinţi care vin din zona de ardere, încălzesc şi usucă amestecul de calcar şi cocs care coboară treptat spre gura de evacuare.

Zona de ardere ocupă partea centrală a cuptorului, unde are loc arderea combustibilului şi descompunerea carbonatului de calciu. Aerul necesar arderii se preîncălzeşte pînă la aproximativ 600°C în cuptor, pe seama căldurii preluate de la varul ars, astfel încît o parte din cocs continuă să ardă mai jos de zona de descompunere a carbonatului de calciu.

Zona de răcire este situată la partea inferioară a cuptorului. Trecînd treptat prin această zonă, varul ars se răceşte, cedînd căldura aerului de combustie.

Temperatura ridicată, deşi favorizează procesul de disociere, nu trebuie să depăşească 1 150—1 200°C, pentru a nu provoca supraarderea varului. Varul supraars este puţin activ, reacţionînd foarte greu cu apa.

Un rol important în desfăşurarea procesului de ardere îl are, de asemenea, granulometria materialului. Cu cît dimensiunile bulgărilor de calcar sînt mai mici, cu atît arderea se desfăşoară mai repede, scăzînd în mod corespunzător timpul de şedere al materialului în cuptor, ceea ce duce la mărirea productivităţii cuptorului. Acest lucru rezultă din datele prezentate în figura 7 şi în tabela 1. Totuşi micşorarea, sub o anumită limită, a bulgărilor de calcar duce la creşterea rezistenţei la trecerea aerului prin cuptor. În consecinţă, trebuie aleasă o granulometrie optimă. Aceasta variază practic între 100 şi 200 mm.

Conţinutul de bioxid de carbon provenit din disocierea carbonatului de calciu, la care se mai adaugă şi cel rezultat din arderea cocsului, variază între 39 şi 41%. Aerul necesar arderii trebuie astfel reglat încît conţinutul de oxigen din gazele care părăsesc cuptorul să nu depăşească 0,5%. Excesul de aer coboară concentraţia bioxidului de carbon sub limita minimă admisă (39—40%).

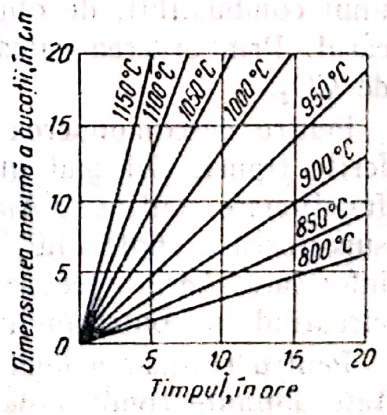


Fig. 7. Corelaţia dintre timpul de descompunere, temperatura şi dimensiunea granulelor de calcar.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Variația timpului de staționare a carbonatului de calciu în cuptor, în funcție de dimensiunile bulgărilor

Diametrul mediu al bulgărilor, mm	50	100	150	200	250	300
Zona de preîncălzire, ore	1,5	3,5	5,8	8,6	11,7	15,0
Zona de ardere, ore	3,6	8,6	15	22,7	31,8	42,1
Zona de răcire, ore	1,1	3,0	5,6	8,8	12,7	17,7
Total ore	6,2	15,1	26,4	40,1	56,2	74,8

Înainte de a fi trimise la utilizare, gazele sînt răcite și purificate de praf prin spălare cu apă în turnuri de spălare-răcire. Desprăfuirea avansată se realizează în filtre electrice umede.

3. ABSORBȚIA AMONIACULUI

Absorbția amoniacului în soluțiile saturate de clorură de sodiu constituie o fază importantă a procesului de fabricare a carbonatului de sodiu, întrucît face posibilă absorbția ulterioară a bioxidului de carbon și deci formarea bicarbonatului de amoniu și, final, a bicarbonatului de sodiu, conform reacțiilor:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \qquad (12)$$

$$NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons NH_4HCO_3 \qquad (13)$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (14)$$

Gazele care intră în coloana de absorbție conțin aproximativ 65% NH_3, 12% CO_2, 22% H_2O vapori, 1% aer. Aceste gaze provin din coloana de regenerare (distilare) a amoniacului. Întrucît distilarea amoniacului se face sub vid, gazele amoniacale care intră în coloana de absorbție au o presiune mai mică decît presiunea atmosferică, ceea ce din punctul de vedere al procesului de absorbție, constituie un dezavantaj[1]. Acest dezavantaj este compensat, într-o oarecare măsură, de prezența bioxidului de carbon, care reduce tendința de desorbție a amoniacului din soluție, prin micșorarea presiunii parțiale a amoniacului din soluție.

Influența favorabilă a bioxidului de carbon asupra absorbției amoniacului reiese din figura 8. Într-adevăr, cu cît concentrația bioxidului de carbon în soluție C_{CO_2} este mai mare, cu atît presiunea parțială a amoniacului dizolvat (p_{NH_3}) este mai mică, ceea ce, evident, micșorează tendința de desorbție a amoniacului.

Temperatura are o influență nefavorabilă asupra procesului de absorbție, deoarece determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului (p_{NH_3}) deasupra soluției, mărind tendința de desorbție a amoniacului (fig. 9).

[1] Se știe că absorbția gazelor este favorizată de presiune, deoarece aceasta determină creșterea presiunii parțiale a gazului care se absoarbe, conform relației; $p_g = yP$, în care p_g este presiunea parțială, y — fracția molară și P — presiunea totală.

Scanned with OKEN Scanner

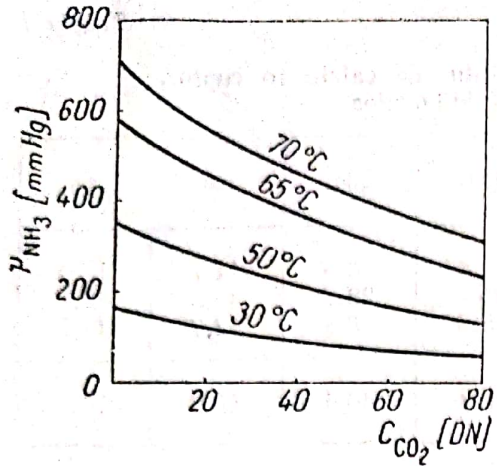


Fig. 8. Variația presiunii amoniacului, funcție de concentrația bioxidului de carbon în soluție.

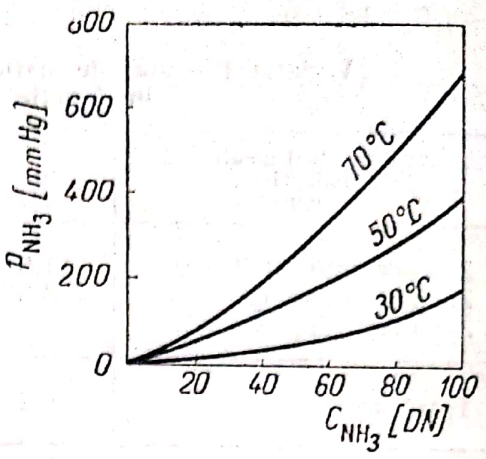


Fig. 9. Variația presiunii amoniacului, funcție de concentrația acestuia în soluție.

Din cele arătate rezultă că, pentru asigurarea unei absorbții cît mai complete a amoniacului, trebuie respectat un anumit regim de lucru. Întrucît absorbția amoniacului are loc cu degajare de căldură, soluția absorbantă se încălzește puternic, ceea ce poate provoca desorbția amoniacului. De aceea, soluția trebuie continuu răcită. Răcirea se realizează cu apă, care circulă în schimbătoare de căldură, aflate în interiorul sau exteriorul coloanei de absorbție, astfel încît la ieșire temperatura soluției amoniacale să nu depășească 28—32°C.

Înainte de intrare în coloana de absorbție, gazele amoniacale trebuie, de asemenea, răcite. Temperatura de răcire nu poate coborî totuși sub 50—55°C, întrucît la temperaturi mai mici are loc procesul de formare a carbonatului de amoniu și carbamatului de amoniu din amoniacul și bioxidul de carbon conținut în gaze, care depunîndu-se pe conducta de gaze, pot provoca obturarea acesteia.

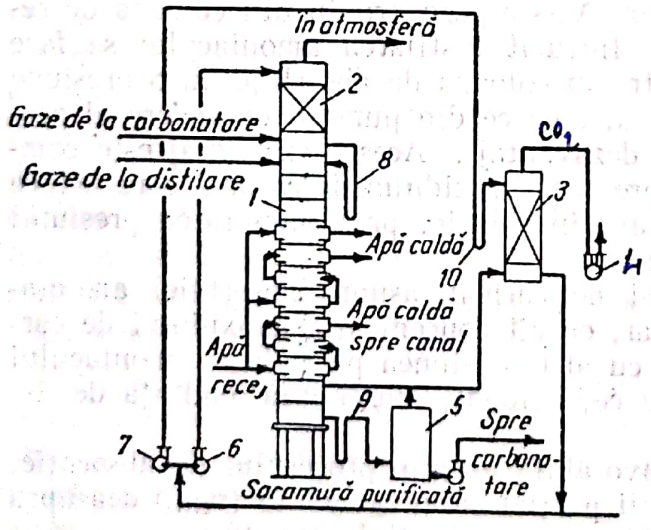


Fig. 10. Schema unei instalații de amonizare a saramurii:

1 — coloană de absorbție; *2*, *3* — coloane de absorbție a amoniacului din gaze reziduale; *4* — pompă de vid; *5* — colector de saramură amoniacală; *6*, *7* — pompe centrifugale; *8*, *9*, *10* — sifoane.

Cantitatea de amoniac absorbită trebuie să fie echivalentă cu cantitatea de clorură de sodiu (1 mol NH_3/1 mol NaCl). Deoarece în procesul ulterior de carbonatare se produce o desorbție parțială a amoniacului (datorită trecerii prin coloana de carbonatare a unei cantități mari de gaze), se lucrează cu exces de amoniac (1,1 mol NH_3/1 mol NaCl).

Schema instalației de absorbție a amoniacului este prezentată în figura 10.

Gazele amoniacale provenind din secția de distilare intră pe partea superioară a coloanei de

Scanned with OKEN Scanner

absorbție (saturator)*1*, în echicurent cu soluția de clorură de sodiu și ies pe la partea inferioară a acesteia. De aici, gazele sînt dirijate în coloana *3*, unde se absoarbe amoniacul care n-a fost reținut în coloana *1*. Din coloana *3*, gazele care conțin o cantitate importantă de bioxid de carbon sînt aspirate cu ajutorul pompei de vid *4* și trimise spre un colector de gaze.

Soluția de clorură de sodiu proaspătă este trimisă cu ajutorul pompelor centrifuge *6* și *7* la partea superioară a coloanelor *2* și *3*. În coloana *2* soluția absoarbe amoniacul din gazele provenite din coloanele de carbonatare (nefigurate), în timp ce în coloana *3* absoarbe amoniacul neabsorbit în coloana *1*.

Din coloana *2*, soluția de clorură de sodiu intră prin sifonul *8* la partea superioară a coloanei *1*. Lungimea sifonului *8* trebuie să fie suficient de mare, pentru a echilibra diferența de presiune dintre coloanele *1* și *2*. În coloana *1* există o depresiune de 350 mm Hg, în timp ce coloana *2* funcționează la presiunea atmosferică. Un rol similar îl au sifoanele *9* și *10*.

Saramura amoniacală este depozitată în rezervorul *5*, de unde se trimite spre coloanele de carbonatare.

4. CARBONATAREA. PRECIPITAREA BICARBONATULUI DE SODIU

Prin carbonatare se înțelege absorbția bioxidului de carbon în soluțiile amoniacale de clorură de sodiu, în scopul obținerii bicarbonatului de amoniu ca fază intermediară.

În procesul carbonatării pot avea loc următoarele reacții:

$$2NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons \underset{\text{carbamat de amoniu}}{NH_2COONH_4} + 2H_2O \qquad (15)$$

$$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_3 \qquad (16)$$

$$2NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 + H_2O \qquad (17)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NH_4HCO_3 \qquad (18)$$

Pentru realizarea carbonatării se utilizează gazele rezultate din descompunerea termică a carbonatului de calciu, avînd un conținut de aproximativ 40% CO_2.

Carbonatarea este însoțită de precipitarea bicarbonatului de sodiu conform reacției de dublu schimb:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (19)$$

Pentru crearea condițiilor de precipitare se utilizează gaze cu un conținut mai ridicat de bioxid de carbon (circa 75%)[1].

Procesul de carbonatare-precipitare decurge cu atît mai bine, cu cît concentrația amoniacului în saramură și a bioxidului de carbon în gaze

[1] Gazele cu 75% CO_2 se obțin prin amestecarea gazelor cu 40% CO_2 de la calcinarea $CaCO_3$, cu cele provenite de la calcinarea bicarbonatului de sodiu, avînd peste 95% CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

este mai ridicată. Totuşi, depăşirea raportului molar $NH_3/NaCl$ peste 1,1 nu este indicată, întrucît poate provoca precipitarea NH_4HCO_3 alături de $NaHCO_3$, ceea ce duce la înrăutăţirea procesului de formare a bicarbonatului de sodiu, provocînd totodată greutăţi la filtrarea şi calcinarea acestuia.

Una din problemele cheie ale procesului de carbonatare-precipitare o constituie obţinerea unor cristale de bicarbonat de sodiu uşor filtrabile. Dimensiunea medie a acestora trebuie să fie de 100 microni, fără să depăşească 200 microni. Cristalele de dimensiuni prea mari sau prea mici se comportă nesatisfăcător la filtrare şi spălare.

Calitatea cristalelor este determinată atît de gradul de saturare a soluţiei cu bioxid de carbon, care trebuie să fie cît mai mare, cît şi de regimul termic al coloanelor de precipitare. Este necesar ca soluţia să se răcească treptat, pe măsură ce aceasta avansează către baza coloanei. Acest lucru se realizează prin circulaţia apei de răcire în contracurent cu soluţia. În felul acesta temperatura soluţiei scade de la valoarea ei maximă de circa 60°C (atinsă la aproximativ 2/3 din înălţimea coloanei) la 28—30°C, la baza coloanei de precipitare.

Condiţiile de funcţionare normală a unei coloane în care se realizează precipitarea bicarbonatului de sodiu, rezultă din figura 11. Ordonata diagramei reprezintă înălţimea coloanei, în abscisă fiind trecute temperatura soluţiei din coloană şi concentraţiile componenţilor principali ai soluţiei, exprimate în diviziuni normale (DN)[1]. Curba 4 arată modul de variaţie a suprasaturaţiei în bicarbonat de sodiu. Suprasaturaţia indică capacitatea soluţiei de a conţine, în stare dizolvată, o cantitate mai mare de sare decît cea corespunzătoare saturaţiei. În coloana de precipitare se pot forma soluţii puternic suprasaturate în bicarbonat de sodiu, cu concentraţii ce pot depăşi de 5—7 ori concentraţia de saturaţie. În momentul atingerii suprasaturaţiei maxime are loc cristalizarea rapidă a bicarbonatului de sodiu, viteza de cristalizare fiind direct proporţională cu valoarea suprasaturaţiei.

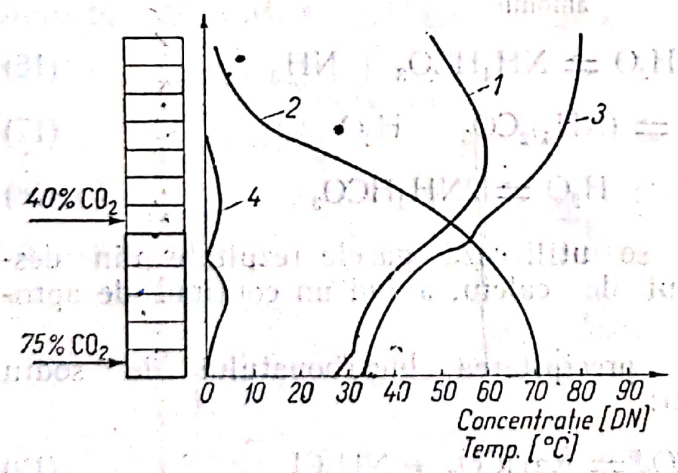


Fig. 11. Diagrama regimului de funcţionare a unei coloane de carbonatare-precipitare:

1 — curba de variaţie a temperaturii; *2* — curba de variaţie a amoniacului legat sub formă de NH_4Cl; *3* — curba de variaţie a bioxidului de carbon din soluţie; *4* — curba de variaţie a suprasaturaţiei.

Dacă viteza de cristalizare depăşeşte o anumită limită, se pot forma cristale mici de bicarbonat, care se filtrează greu. De aceea este necesar să se evite suprasaturaţii prea mari. Practic suprasaturaţia nu trebuie să depăşească 13—16 grame $NaHCO_3$/litru.

Principalii factori care determină mărimea suprasaturaţiei sînt viteza de carbonatare şi temperatura. Creş-

[1] 1 DN = $\frac{1}{20}$ $\frac{\text{echivalent gram}}{\text{litru}}$.

terea vitezei de carbonatare și scăderea temperaturii contribuie la mărirea suprasaturației. Din figura 11 rezultă că în coloana de precipitare suprasaturația atinge valorile cele mai mari în două zone. În zona superioară, suprasaturația este produsă de viteza mare de absorbție a bioxidului de carbon, în timp ce în zona inferioară, aceasta se datorează răcirii soluției. Aceasta trebuie să se intensifice treptat către baza coloanei. În felul acesta se asigură obținerea unor cristale ușor filtrabile, cu un diametru mediu de 100 microni.

Schema procesului de carbonatare-precipitare este prezentată în figura 12. Saramura amoniacală este trimisă la partea superioară a coloanei de carbonatare 1, care o străbate de sus în jos, în decurs de aproximativ 40 min. În contracurent cu soluția se introduc gazele provenite din cuptoarele de ardere a calcarului care conțin 40—41% CO_2. Presiunea gazelor trebuie să fie suficient de mare, pentru a învinge presiunea hidraulică a coloanei de lichid, care este de aproximativ 2,6 at.

Soluția care iese la baza coloanei de carbonatare *1* trece, pe baza diferenței de nivel, la partea superioară a coloanei *2*. În echicurent cu soluția circulă gazele colectate din coloanele *1*, *3* și *4* având o concentrație de 8—12% CO_2.

Soluția carbonatată care iese la baza coloanei *2* este trimisă la partea superioară a coloanelor de precipitare *3* și *4*. În realitate se folosesc patru pînă la șase asemenea coloane de precipitare, montate în paralel.

Timpul de trecere a leșiei prin coloanele de precipitare este mult mai mare în raport cu timpul de trecere prin coloana de carbonatare, deoarece conținutul unei coloane de carbonatare se distribuie în patru—șase coloane de precipitare.

Coloanele de precipitare sînt alimentate cu două feluri de gaze: pe la mijlocul coloanei intră gazele cu 40% CO_2 provenite din cuptoarele de var, în timp ce la baza coloanei sînt trimise gaze cu 75% CO_2, provenite din amestecarea gazelor de 40% CO_2 cu gazele rezultate în procesul calcinării bicarbontului de sodiu, care conțin peste 95% CO_2. În felul acesta se creează condiții favorabile precipitării cristalelor de bicarbonat de sodiu.

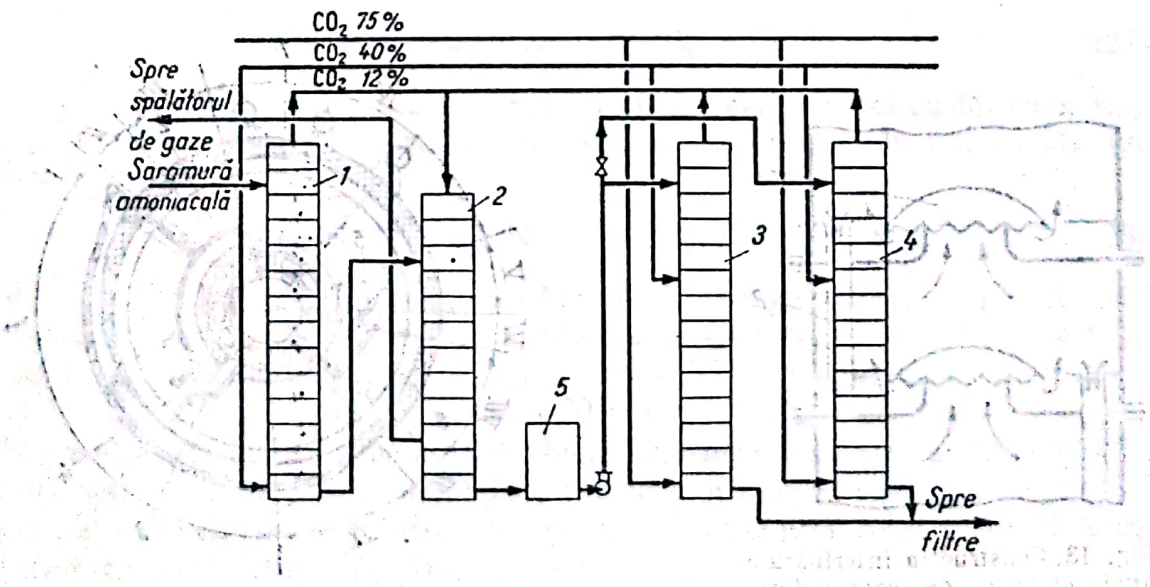


Fig. 12. Schema unei instalații de carbonatare-precipitare:

1 — coloană de carbonatare; *2* — coloană de precarbonatare; *3*, *4* — coloane de precipitare; *5* — rezervor-tampon.

Scanned with OKEN Scanner

Leşia conţinînd bicarbonat de sodiu este evacuată la baza coloanelor de precipitare şi dirijată spre secţia de filtrare a bicarbonatului.

Coloanele de carbonatare-precipitare sînt confecţionate din inele (virole) de fontă suprapuse. Între aceste inele se află dispozitive care asigură un contact intim între gaz şi lichid, numite talere de barbotare (fig. 13). Gazele barbotează prin lichid, trecînd prin zimţii clopotelor *1*. Lichidul se scurge de pe un taler pe altul prin preaplinurile *2*.

5. FILTRAREA BICARBONATULUI DE SODIU

Filtrarea are drept scop separarea bicarbonatului de sodiu de soluţia-mamă. Această operaţie se realizează cu ajutorul filtrelor cu vid. Filtrarea trebuie realizată astfel încît să se obţină un bicarbonat de sodiu cu cît mai puţine cloruri şi cu o umiditate cît mai mică.

Conţinutul în clorură de sodiu al bicarbonatului depinde de intensitatea de spălare a precipitatului depus pe filtru. Spălarea trebuie astfel condusă încît conţinutul de cloruri în soda calcinată să nu depăşească 1%. O spălare mai intensă, deşi duce la micşorarea conţinutului de cloruri în bicarbonat, provoacă totodată şi o dizolvare mai intensă a bicarbonatului de sodiu, mărind astfel pierderile. Temperatura apei de spălare este de 30—40°C.

La o funcţionare normală a filtrului, umiditatea bicarbonatului este de 14—16%. O umiditate prea mare scade productivitatea calcinatorului de bicarbonat, micşorează concentraţia bioxidului de carbon rezultat prin calcinare şi creează pericolul de aderare a sodei de pereţii calcinatorului.

Filtrul rotativ (fig. 14) este construit dintr-un tambur rotativ *1* cu suprafaţă perforată şi acoperită cu o sită metalică, peste care se întinde o pînză de filtrare. Tamburul este împărţit în cîteva sectoare (celule) separate unul de altul, care comunică prin canale în nişte fusuri goale cu un cap de distribuţie imobil *2* format din cîteva camere. Acestea sînt legate cu conducte de vid sau aer comprimat. În figură, racordurile *3* şi *4* sînt legate cu conducta de vid, iar racordurile *5* şi *6*, cu conducta de aer comprimat.

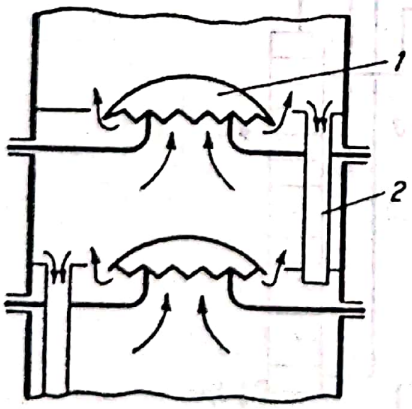


Fig. 13. Construcţia interioară a unei coloane de carbonatare-precipitare:

1 — clopot cu zimţi; *2* — preaplinuri pentru scurgerea lichidului.

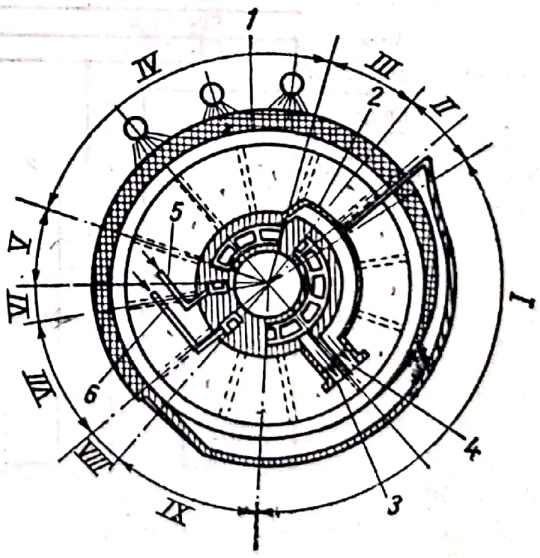


Fig. 14. Schema unui filtru rotativ cu vid:

1 — tambur; *2* — cap de distribuţie; *3*, *4* — racorduri pentru vid; *5*, *6* — racorduri pentru aer comprimat.

Scanned with OKEN Scanner

În momentul rotirii, cînd tamburul este cufundat în suspensia de bicarbonat de sodiu, zona de filtrare I este în legătură cu vidul, ceea ce provoacă aspirarea suspensiei. Soluţia trece prin pînza de filtrare, iar precipitatul de bicarbonat de sodiu rămîne pe pînză.

În momentul ieşirii din suspensie (zona II) are loc uscarea precipitatului, apoi spălarea acestuia (zona IV), după care urmează din nou uscarea (zona V). Toate aceste operaţii se efectuează sub vid. În continuare, zona IV se află sub presiune, ceea ce uşurează desprinderea precipitatului de pe pînza filtrantă. Precipitatul se desprinde cu ajutorul unui cuţit. După îndepărtarea precipitatului pînza este curăţită printr-o a doua suflare cu aer, în zona de regenerare VIII, şi procesul reîncepe.

Zonele „moarte" III, VII, IX dispuse între zonele de lucru I, II, IV, VI şi VIII împiedică comunicarea acestora între ele în momentul trecerii unui sector dintr-o zonă în alta.

Bicarbonatul de sodiu este trimis în secţia de calcinare, iar soluţiile rezultate în procesul filtrării sînt dirijate spre secţia de regenerare a amoniacului.

6. CALCINAREA BICARBONATULUI DE SODIU

Bicarbonatul de sodiu brut rezultat de la filtrare, conţine aproximativ 82% bicarbonat brut, 16% apă, 2—3% bicarbonat, carbonat şi cloruri de amoniu, precum şi cantităţi mici (sub 1%) de clorură de sodiu şi hidroxizi de fier şi aluminiu. Acest produs este supus calcinării, în scopul obţinerii carbonatului de sodiu:

$$2\,NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (20)$$

Reacţia este endotermă, necesitînd un aport de căldură din exterior.

Concomitent cu reacţia (20) au loc şi procesele secundare:

$$NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (21)$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (22)$$

Clorura de amoniu, prezentă în cantităţi mici, reacţionează cu bicarbonatul de sodiu, dînd clorură de sodiu, care măreşte conţinutul de impurităţi din produsul final:

$$NH_4Cl + NaHCO_3 \rightleftharpoons NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \qquad (23)$$

Viteza procesului de calcinare este funcţie de temperatură (fig. 15). Astfel, la temperatura de 160°C, pentru disocierea practic totală a bicarbonatului de sodiu este necesar un timp de aproximativ 55 min; conducînd calcinarea la 200°C, acest timp se reduce la circa 30 min.

În condiţii industriale calcinarea bicarbonatului decurge la 180—200°C, astfel încît, la ieşirea din calcinator, temperatura sodei calcinate nu depăşeşte 150—160°C. În acest scop se utilizează un cuptor rotativ, încălzit în exterior cu gaz metan (fig. 16).

Bicarbonatul brut, desprins de pe filtrele rotative, este adus cu ajutorul transportorului *1* la dispozitivul de alimentare *2*. Acesta azvîrle bicarbonatul la 5—6 m în interiorul cuptorului *3*, astfel încît materialul proaspăt introdus

Scanned with OKEN Scanner

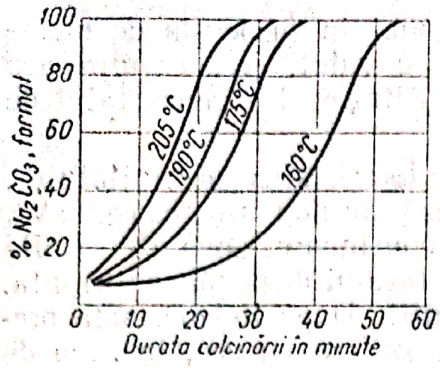


Fig. 15. Variația conținutului de carbonat de sodiu funcție de timp.

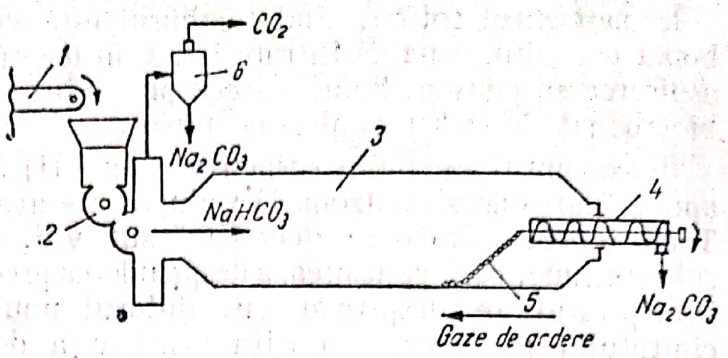


Fig. 16. Schema instalației de calcinare a bicarbonatului de sodiu.

să cadă pe un strat de material aproape uscat, favorizîndu-se astfel eliminarea rapidă a apei, fără aglomerarea produsului. În interiorul calcinatorului se află un lanț greu *5* care desprinde de pe pereți materialul uscat, înlăturînd formarea crustelor care ar împiedica încălzirea uniformă a șarjei.

Datorită rotirii calcinatorului și lanțului, materialul avansează către capătul opus al aparatului ridicîndu-și treptat temperatura. Străbătînd calcinatorul în circa 50 min, bicarbonatul se descompune complet. Prin șnecul de extracție *4*, se scoate din cuptor așa-numita „sodă calcinată" conținînd peste 99% Na_2CO_3 și sub 1% NaCl. Deoarece soda calcinată absoarbe cu ușurință apă (formînd cristale hidratate, care se aglomerează), produsul obținut este ambalat cald, la temperatura la care rezistă ambalajele (de obicei saci de hîrtie).

Gazele obținute conțin bioxid de carbon, amoniac și vapori de apă. După o desprăfuire la cald (90—100°C), gazele se răcesc în scopul condensării vaporilor de apă (condensatorul reține și cantități mici de NH_3 și CO_2). Răcite pînă la temperatura de 30—35°C aceste gaze (conținînd circa 98% CO_2) sînt aspirate de un compresor, amestecate cu bioxid de carbon diluat, provenit de la cuptoarele de var și trimise în coloanele de precipitare.

Soda calcinată are densitatea 0,47—0,6 g/cm³ și, ca urmare, ocupă un volum mare și poate fi antrenată cu ușurință de gaze sau vapori. Aceste caracteristici atrag dificultăți serioase la utilizarea sodei, în special în procesele care au loc în cuptoare încălzite cu gaze arse (fabricarea sticlei și silicatului de sodiu, în metalurgie etc.). În acest caz, soda este antrenată de gaze și depusă pe bolta cuptorului unde împreună cu componenții cărămizilor refractare formează combinații care se topesc la temperatură relativ scăzută și astfel bolta cuptorului se deteriorează rapid.

Pentru a elimina aceste inconveniente, se prepară sortimentele cu densitate mai mare (0,87—1,2 g/cm³), cunoscute sub denumirea generală de *sodă grea*.

Procedeele de obținere a sodei grele pot fi *mecanice* sau *chimice*.

Procedeele mecanice constau în comprimarea prafului de sodă la presiuni foarte înalte (2 000—3 000 daN/cm²). Se obțin granule dense; densitatea produsului variază între 1,1 și 1,2 g/cm³, în funcție de presiunea de comprimare. Aplicarea acestui procedeu mărește costul produsului.

Procedeele chimice se bazează pe faptul că, prin deshidratarea rapidă a monohidratului ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$), se obține carbonat cu densitate mai ridicată decît în cazul calcinării bicarbonatului.

Scanned with OKEN Scanner

7. RECUPERAREA AMONIACULUI

Soluțiile care rezultă în procesul filtrării bicarbonatului de sodiu conțin, în afară de clorura de sodiu netransformată, aproape întreaga cantitate de amoniac care a luat parte la procesul de formare a bicarbonatului de sodiu. În aceste soluții, majoritatea amoniacului se află sub formă de clorură de amoniu, restul amoniacului găsindu-se sub formă de carbonat și bicarbonat de amoniu.

Amoniacul se recuperează din soluțiile de la filtrare (leșie de filtru) în două faze:

— descompunerea carbonatului și bicarbonatului de amoniu, urmată de eliminarea amoniacului din soluție prin distilare. Întrucît această operație poate fi realizată prin simplă încălzire, amoniacul conținut în carbonatul de amoniu se numește *amoniac labil*;

— descompunerea clorurii de amoniu cu hidroxid de calciu, urmată de eliminarea amoniacului prin distilare și antrenare cu vapori de apă. Deoarece amoniacul din clorura de amoniu nu poate fi regenerat prin simplă încălzire, aceasta se mai numește și *amoniac stabil*.

În practică, prima fază se realizează prin încălzirea leșiei de filtru la 70—75°C, cînd carbonatul și bicarbonatul de amoniu se descompun, distilînd totodată și o parte din amoniacul regenerat.

În această fază au loc reacțiile:

$$2\,NH_4HCO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (24)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\,NH_4OH + CO_2 \qquad (25)$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O \qquad (26)$$

Prin creșterea temperaturii și micșorarea presiunii, aceste reacții sînt considerabil accelerate. De aceea, în condiții industriale, distilarea amoniacului are loc la 90—95°C, lucrîndu-se sub o presiune redusă (circa 350 mm Hg).

Descompunerea clorurii de amoniu cu hidroxid de calciu are loc conform reacției:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \qquad (27)$$

Carbonatul și bicarbonatul de amoniu nedescompuși în prima fază reacționează cu hidroxidul de calciu conform reacțiilor:

$$2\,NH_4HCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaCO_3 + 2\,H_2O \qquad (28)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,NH_3 + CaCO_3 + 2\,H_2O \qquad (29)$$

Aceste reacții nu sînt de dorit, deoarece, pe lîngă faptul că duc la un consum inutil de lapte de var, favorizează formarea carbonatului de calciu care, fiind greu solubil, se depune, periclitînd buna funcționare a instalației. De aceea, bicarbonatul și carbonatul de amoniu trebuie descompuși înainte de tratarea soluției cu lapte de var. Căldura necesară procesului este furnizată de aburul de joasă presiune care este adus în contact direct cu soluția amoniacală.

Gazele care părăsesc secția de distilare conțin aproximativ 65,4% NH_3, 12,3% CO_2, 21,5% H_2O, 0,8% aer.

Schema tehnologică a procesului de distilare a amoniacului este prezentată în figura 17. Leșia amoniacală rezultată la filtrare intră pe la partea superioară a preîncălzitorului *1*, încălzindu-se pînă la aproximativ 65°C pe

Scanned with OKEN Scanner

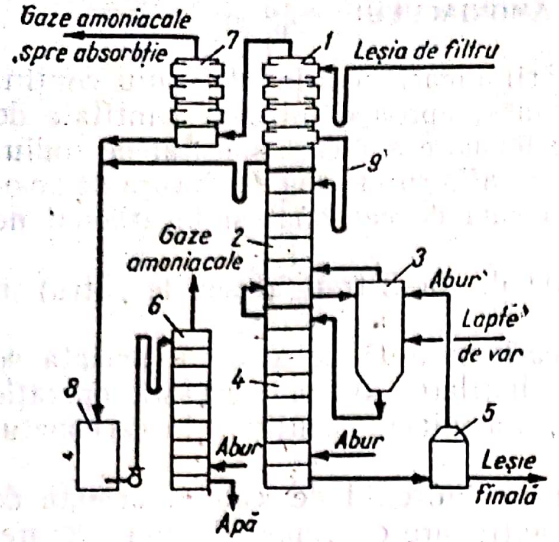


Fig. 17. Schema unei instalații de distilare a amoniacului:

1 — preîncălzitor; *2* — coloană pentru încălzirea soluției; *3* — prevăruitor; *4* — coloană de distilare; *5* — detentor; *6* — coloană de distilare secundară (distilatorul mic); *7* — răcitor de gaze final; *8* — rezervor-tampon; *9* — sifon.

seama gazelor amoniacale care circulă în contracurent cu soluția. Din preîncălzitorul *1* soluția intră prin sifonul *9* în coloana *2*, unde se încălzește pînă la 85°C tot pe seama gazelor amoniacale care circulă în contracurent. De la baza coloanei *2* soluția trece în reactorul *3* (prevăruitor), unde are loc reacția dintre clorura de amoniu și hidroxidul de calciu (laptele de var) introdus din exterior, cu degajare de amoniac. Amoniacul evacuat pe la partea superioară a reactorului *3* este introdus la baza coloanei *2*.

Din reactorul *3*, amestecul format din leșia amoniacală și hidroxidul de calciu trece în coloana de distilare *4*, unde continuă regenerarea amoniacului și distilarea lui din soluție. Aceste procese sînt favorizate de căldura aburului introdus pe la baza coloanei de distilare. Condițiile din coloană (barbotare intensă, temperatura peste 90°C) asigură eliminarea aproape totală a amoniacului din soluție, care la evacuarea din coloana *4* conține, în cea mai mare parte, clorură de calciu și clorură de sodiu netransformată (leșie finală).

Înainte de a fi evacuată la canal, leșia finală intră în vasul de destindere (detentor) *5*, unde, datorită micșorării bruște de presiune, se degajă o cantitate importantă de abur, utilizată la distilarea amoniacului.

Gazele amoniacale după ce au străbătut succesiv, de jos în sus, coloanele *4*, *2* și *1*, răcindu-se continuu, se trimit în răcitorul final *7*, unde sînt răcite pînă la 50—55°C, temperatură cu care se dirijează spre coloana de absorbție a amoniacului. Apa condensată din aceste gaze, care a absorbit cantități variabile de amoniac, este colectată în rezervorul *8*, de unde se trimite în coloana de distilare secundară *6* (numită și distilatorul mic). Amoniacul astfel recuperat este reutilizat, de asemenea, în procesul de fabricare a sodei. Așadar, amoniacul nu se consumă în proces, fiind continuu regenerat. Pentru completarea pierderilor inevitabile în amoniac se adaugă din exterior o soluție de amoniac 25%.

Majoritatea coloanelor care compun instalația de regenerare a amoniacului sînt coloane cu clopote. Unele dintre acestea (cum este coloana *2*) pot fi înlocuite prin coloane cu umplutură.

Circulația lichidelor în instalație este asigurată de pompe centrifuge, iar a gazelor, de pompe de vid.

B. FABRICAREA HIDROXIDULUI DE SODIU

Hidroxidul de sodiu se fabrică fie prin caustificarea carbonatului de sodiu, fie prin electroliza clorurii de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul caustificării are la bază reacţia dintre carbonatul de sodiu şi hidroxidul de calciu.

În urma acestei reacţii se obţine o soluţie de hidroxid de sodiu şi un precipitat de carbonat de calciu, care se separă de soluţie prin decantare.

Principalele faze ale procesului tehnologic sînt următoarele: caustificarea carbonatului de sodiu, decantarea şi spălarea carbonatului de calciu, concentrarea, purificarea şi deshidratarea hidroxidului de sodiu. Aceste faze vor fi analizate în cele ce urmează.

Schema fluxului tehnologic de fabricare a hidroxidului de sodiu este prezentată în figura 18.

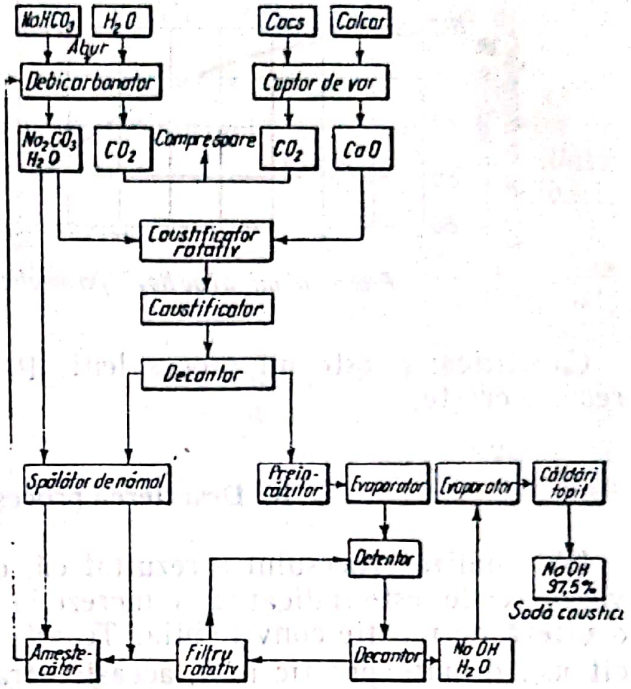


Fig. 18. Schema fluxului tehnologic de fabricare a hidroxidului de sodiu din carbonat.

1. CAUSTIFICAREA CARBONATULUI DE SODIU

a. Consideraţii teoretice

Reacţia de bază a procesului este:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\ NaOH + CaCO_3$$

Reacţia nu este completă, o parte din produsele iniţiale rămînînd netransformate.

Reacţia este slab exotermă. De aceea conversia este puţin influenţată de creşterea temperaturii.

Unul dintre reactanţi, hidroxidul de calciu, este puţin solubil în apă. Conversia carbonatului de sodiu va fi mai ridicată în condiţiile în care solubilitatea hidroxidului de calciu este mai mare. Deoarece prin ridicarea temperaturii, solubilitatea hidroxidului de calciu scade, conversia va scădea şi ea în mod corespunzător.

Pe măsură ce creşte concentraţia iniţială a carbonatului de sodiu din soluţie solubilitatea hidroxidului de calciu scade şi deci conversia scade de asemenea.

Variaţia gradului de caustificare al carbonatului de sodiu, funcţie de concentraţia iniţială a acestuia, este prezentată în figura 19.

Rezultă deci că pentru obţinerea unor conversii avansate, este indicat să se folosească soluţii diluate de carbonat de sodiu (12%).

La concentraţii înalte este posibilă formarea unor săruri duble de carbonat şi hidroxid de calciu, ceea ce duce, de asemenea, la scăderea conversiei prin micşorarea raportului între reactanţi.

Scanned with OKEN Scanner

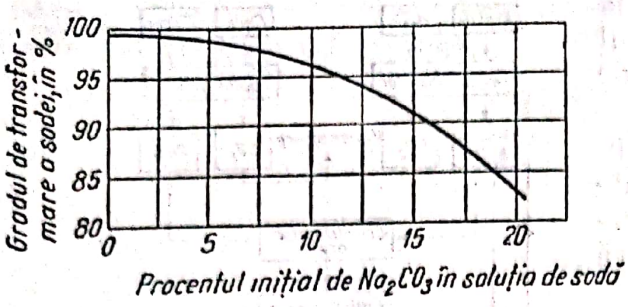


Fig. 19. Variația gradului de caustificare la echilibru, funcție de concentrația inițială a carbonatului de sodiu.

Caustificarea este un proces lent. Prin ridicarea temperaturii, viteza de reacție crește.

b. Descrierea procesului tehnologic

Din analiza procesului a rezultat că, deși prin ridicarea temperaturii conversia scade, este indicat să se lucreze la temperatură ridicată pentru a obține o viteză de reacție convenabilă. Teoretic este indicat să se lucreze cu soluții cît mai diluate; practic însă, aceasta atrage creșterea exagerată a consumului de căldură în fazele ulterioare de concentrare și scăderea productivității aparatelor.

Instalația va trebui să asigure deci încălzirea amestecului, o omogenizare bună și un timp de reacție corespunzător.

Pentru a furniza căldura necesară procesului se realizează stingerea varului (reacție exotermă) direct în soluția de carbonat de sodiu.

Schema unei instalații de caustificare este reprezentată în figura 20.

Soluția de carbonat de sodiu, obținută prin debicarbonatare umedă, este adusă în rezervorul *1*, de unde este trimisă continuu în toba de caustificare *4*, care se rotește. Oxidul de calciu, sub formă de bulgări, este introdus în tobă cu ajutorul alimentatorului *3*. Se formează o suspensie care, pe lîngă reactanții necesari procesului de caustificare (carbonat de sodiu și hidroxid de calciu) și produsele acestei reacții (carbonat de calciu și hidroxid de sodiu), conține și impurități din var (nisip, calcar nears etc). Pentru separarea

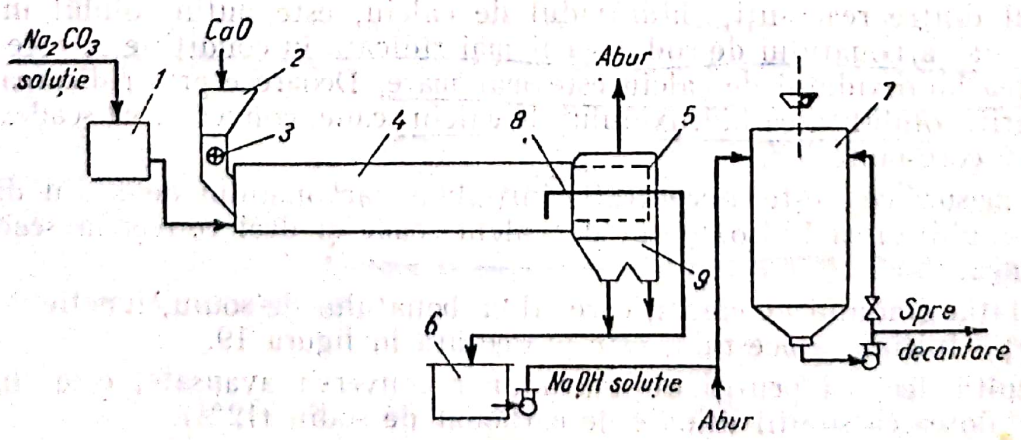


Fig. 20. Schema unei instalații de caustificare a carbonatului de sodiu:
1 — rezervor; *2* — buncăr; *3* — alimentator; *4* — tobă de caustificare; *5* — separator de bulgări; *6* — colector; *7* — caustificator vertical; *8* — sifon; *9* — pîlnie de evacuare a bulgărilor.

Scanned with OKEN Scanner

acestor impurități, în interiorul tobei este montat sortatorul *5* (un cilindru din tablă perforată).

Suspensia împreună cu impuritățile avansează în tobă datorită rotirii acesteia. Deplasarea este înlesnită de o serie de palete prinse pe peretele interior al tobei. Viteza de trecere a amestecului prin tobă trebuie astfel calculată încît să se asigure timpul necesar stingerii complete a varului și caustificării cît mai avansate a carbonatului de sodiu.

Prelucrînd o soluție de 200 g/l Na_2CO_3, la temperatura de 90°C, la ieșirea din toba de caustificare suspensia (leșia caustică) are compoziția 140 g/l NaOH, 40 g/l Na_2CO_3 și 18 g/l CaO. Randamentul reacției este în acest caz 78%.

Pentru continuarea reacției, leșia caustică trece într-un al doilea reactor, caustificatorul vertical *7*, prevăzut cu agitare. Pentru mărirea vitezei de reacție temperatura se ridică pînă la 95°C introducînd abur în conducta de alimentare cu soluție. Timpul de ședere în caustificatorul vertical fiind de circa 2 ore, randamentul de caustificare ajunge la 83%.

2. SEPARAREA SOLUȚIEI CLARE DE HIDROXID DE SODIU

Suspensia, rezultată din procesul de caustificare, conține ca material solid carbonat de calciu, hidroxid de calciu nereacționat și, eventual, reziduuri insolubile din var. Soluția conține hidroxid de sodiu, cantități mici de hidroxid de calciu și carbonat de sodiu care nu au reacționat și sulfat de sodiu provenind din gips care se adaugă la caustificare pentru a favoriza precipitarea impurităților sub formă de cristale mari. Separarea materialului solid din această soluție se realizează prin decantare.

a. Considerații teoretice asupra decantării carbonatului de calciu

După cum se știe, viteza de decantare depinde de viscozitatea lichidului (deci de compoziția și temperatura acestuia) și de natura particulelor solide (dimensiune, greutate specifică etc.).

Viteza de decantare crește cu temperatura; pe măsură ce se mărește cantitatea de substanțe dizolvate în soluție, viteza de decantare scade.

Caracteristicile precipitatului de carbonat de calciu supus decantării depinde în foarte mare măsură de condițiile în care a decurs caustificarea.

Astfel, excesul de hidroxid de calciu sau var face să scadă viteza de decantare (datorită hidroxidului de calciu solid); ca urmare este indicat să se folosească exces de carbonat de sodiu.

Caustificarea directă cu var (deci stingerea acestuia în soluția de carbonat) permite realizarea unor viteze de decantare mai mari decît în cazul folosirii suspensiei de lapte de var obținută separat.

Calitatea varului folosit influențează procesul în mare măsură. Astfel, prin caustificare cu var activ, obținut prin arderea calcarului la temperatură relativ scăzută (1100°C), rezultă carbonat de calciu cristalizat, cu granulație mare, care se depune cu ușurință. Impuritățile din var, în special oxidul de magneziu, influențează negativ procesul de decantare.

Precipitatul sedimentat conține, în afară de carbonat de calciu, și hidroxid de calciu și este îmbibat cu soluție de hidroxid de sodiu. Pentru recuperarea

Scanned with OKEN Scanner

cît mai avansată a hidroxidului de calciu se realizează anumite condiţii pentru caustificarea finală (exces de carbonat de sodiu, sub formă de soluţie diluată, timp lung de reacţie). Componenţii solubili se recuperează prin spălarea precipitatului cu apă. Extragerea cu apă a componenţilor solubili (hidroxid şi carbonat de sodiu) este favorizată de creşterea temperaturii, timp de contact lung între lichid şi solid, folosirea unor cantităţi mari de apă etc.

b. Descrierea procesului tehnologic

Condiţiile principale pentru formarea unui precipitat de carbonat de calciu uşor decantabil sînt impuse din faza de caustificare. Instalaţia de decantare va trebui să asigure o temperatură suficient de ridicată pentru ca viscozitatea să fie minimă şi să se poată desăvîrşi procesul de cristalizare a carbonatului de calciu.

Schema instalaţiei de separare este prezentată în figura 21.

Suspensia rezultată din caustificatorul vertical (v. fig. 20) se încălzeşte cu abur pînă la 90°C şi apoi se introduce în decantorul *1*. Pe la partea superioară a acestuia se scoate soluţia limpede conţinînd circa 145 g/l NaOH. Nămolul de carbonat de calciu colectat la baza decantorului *1* (în partea conică) se evacuează continuu în rezervorul *2*, prevăzut cu agitare. În acest rezervor se adaugă şi soluţia diluată de carbonat de sodiu necesară caustificării finale. Amestecul astfel obţinut este trimis în decantorul-spălător *3*. Acesta este alcătuit din şase compartimente suprapuse prevăzute fiecare cu cîte un agitator. Nămolul circulă de sus în jos, scurgîndu-se dintr-un compartiment într-altul. În fiecare compartiment timpul de staţionare este de circa două ore.

În compartimentele *V* şi *VI* are loc caustificarea finală, astfel încît randamentul global de caustificare ajunge la 93%. În ultimul compartiment se introduce apă caldă care este forţată să circule apoi în contracurent cu nămolul, fiind trecută de pe un compartiment pe altul cu ajutorul pompelor *4*. Pe măsură ce urcă în decantor, apa se îmbogăţeşte în hidroxid de sodiu, ajungînd la ieşirea din compartimentul *VI*, la un conţinut de 86 g/l. Această soluţie se returnează la debicarbonatarea umedă. Nămolul spălat părăseşte instalaţia cu numai 3 g/l NaOH şi maximum 1 g/l CaO.

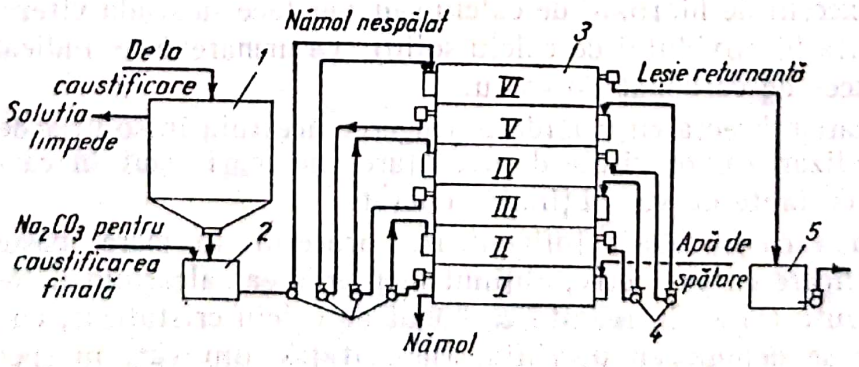


Fig. 21. Schema unei instalaţii de spălare-decantare şi caustificare finală:

1 — decantor; *2* — rezervor de nămol; *3* — decantor-spălător; *4* — pompe centrifuge; *5* — colector de leşie returnată.

Scanned with OKEN Scanner

3. CONCENTRAREA SOLUȚIILOR DE HIDROXID DE SODIU

Soluția separată la decantare conține multă apă (circa 85%) și o serie de impurități, ca de exemplu carbonatul, sulfatul și clorura de sodiu. Această soluție nu poate fi utilizată ca atare datorită, mai cu seamă, cheltuielilor foarte mari de transport pe care le-ar necesita.

Pentru obținerea produsului solid sînt necesare mai multe trepte de concentrare. Pînă la un conținut de circa 75% NaOH, concentrarea poate fi realizată relativ ușor; eliminarea apei în continuare pînă la anhidrizarea produsului este mai dificilă, datorită higroscopicității hidroxidului de sodiu.

Concentrarea preliminară se realizează prin evaporare în mai multe trepte.

Pentru anhidrizare soluția trebuie încălzită, la temperaturi mai ridicate decît punctul de topire al hidroxidului de sodiu anhidru (330°C).

Dintre substanțele prezente în soluția inițială, hidroxidul de sodiu are cea mai mare solubilitate și, în același timp, cea mai scăzută temperatură de topire. Pe măsură ce procesul de concentrare avansează, soluția devine suprasaturată în carbonat, sulfat și clorură de sodiu, care cristalizează treptat.

La temperatură înaltă soluția de hidroxid de sodiu are acțiune puternic corosivă asupra fierului. Au loc următoarele reacții:

$$2\,Fe + 4\,NaOH + H_2O = Fe_2O_3 + 2\,Na_2O + 3\,H_2$$

$$2\,Na_2O + 2\,H_2O = 4\,NaOH$$

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2\,FeO + H_2O$$

Introducînd în amestec o substanță cu caracter oxidant, de exemplu azotat de sodiu, aceasta reacționează cu hidrogenul, astfel că ultima reacție este împiedicată în mare măsură, iar Fe_2O_3 rămîne ca strat protector pe pereții metalici. Fierul și alte metale grele, care trec totuși în soluție, se îndepărtează cu ajutorul unui adaos corespunzător de sulf. Se formează sulfuri insolubile, ușor de separat.

a. Concentrarea preliminară a soluției de hidroxid de sodiu

Concentrarea se realizează într-o instalație de evaporare în trepte.

Instalația de evaporare trebuie să asigure o concentrare cît mai avansată, concomitent cu o bună separare a impurităților și o folosire cît mai completă a aburului.

În acest scop, procesul tehnologic cuprinde trei faze:

— evaporarea sub presiune;
— separarea sărurilor;
— evaporarea sub vid.

Schema instalației este prezentată în figura 22.

Soluția care vine de la caustificare cu un conținut de circa 14% NaOH este preîncălzită în schimbătoarele de căldură *1*, apoi intră în evaporatorul principal *2*, încălzit cu abur de 10 at. Datorită încălzirii, soluția se ridică prin spațiul central al evaporatorului, apoi, prin destindere (schimbare de secțiune), pierde apă și mărindu-și densitatea coboară prin țevi. La baza evaporatorului se colectează soluție conținînd circa 22% NaOH. Aburul

Scanned with OKEN Scanner

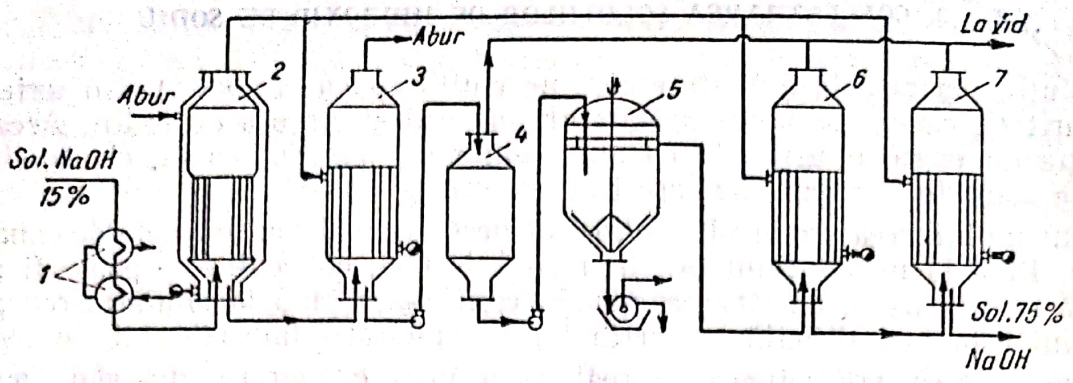


Fig. 22. Schema instalației de evaporare a soluției de hidroxid de sodiu:

1 — schimbătoare de căldură; *2* — evaporator principal; *3* — evaporator secundar; *4* — detentor; *5* — decantor; *6*, *7*, — evaporatoare sub vid.

degajat din soluție are 4,6 at (135°C) și poate fi utilizat ca agent de încălzire în etapele următoare de evaporare. Soluția trece în evaporatorul secundar *3* unde continuă concentrarea pînă la circa 41% NaOH, circulația făcîndu-se tot natural, prin schimbarea densității. Introducînd soluția în detentorul *4* în care este vid (680 mm Hg), fierberea continuă la temperatură mai scăzută. Concentrația ajunge la 45% NaOH, cînd sărurile cristalizează. Pentru separarea cristalelor, soluția se trimite cu ajutorul unei pompe în decantorul *5*. Cristalele evacuate pe la baza decantorului trec într-o instalație de filtrare și spălare, iar soluția clară este trimisă la faza de evaporare sub vid. Circulînd succesiv prin evaporatoarele *6*, *7*, care lucrează sub vid (690 mm Hg), oluția se concentrează pînă la circa 75% NaOH.

b. Concentrarea finală și anhidrizarea hidroxidului de sodiu

Pentru concentrarea avansată și deshidratarea produsului, instalația trebuie să asigure evaporarea intensă a soluției urmată de răcirea substanței anhidre.

Precipitatele formate (care pot îngloba Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl) se separă printr-o operație de decantare.

Pentru concentrarea finală a soluțiilor de hidroxid de sodiu, se folosește instalația reprezentată în figura 23.

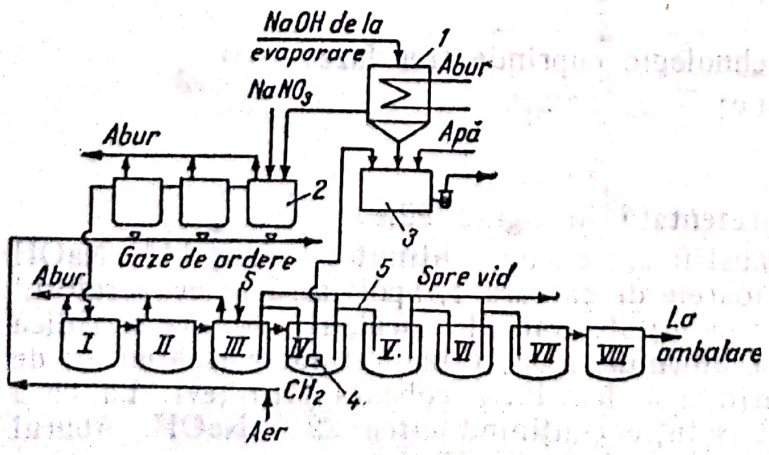


Fig. 23. Schema unei instalații de concentrare finală și anhidrizare a hidroxidului de sodiu:

1 — preîncălzitor cu abur; *2* — preîncălzitor cu gaz; *3* — colector de reziduuri; *4* — pompă pentru evacuarea reziduurilor; *5* — sifoane; *I—III* — evaporatoare; *IV* — decantor; *V—VI* — căldări pentru răcire; *VII—VIII* — căldări pentru răcire și decantare.

Scanned with OKEN Scanner

Se disting trei etape ale procesului tehnologic: preîncălzirea, concentrarea şi răcirea hidroxidului anhidru.

Soluţia rezultată de la ultima treaptă de evaporare este colectată în rezervorul *1* încălzit cu abur, unde are loc o nouă depunere de săruri.

Soluţia clară trece apoi prin bateria de preîncălzitoare *2*, unde se încălzeşte pînă la 180°C. În primul preîncălzitor se adaugă azotat de sodiu (circa 0,8 kg/t NaOH), pentru limitarea coroziunii. Prin curgere liberă, soluţia trece în bateria de căldări din fontă rezistentă la acţiunea hidroxidului de sodiu (notate de la I la VIII), în care are loc concentrarea treptată a soluţiei. În căldările I, II, III, încălzite cu foc direct, temperatura creşte progresiv la 195, 325 şi respectiv 540°C şi se produce o evaporare intensă, astfel încît concentraţia soluţiei creşte pînă la 97,5% NaOH. Din căldarea IV, care nu mai este încălzită, temperatura topiturii scade treptat la 490, 450, 410, 360 şi 330°C. Circulaţia între căldările III—IV, IV—V, V—VI şi VI—VII, aşezate la acelaşi nivel, se face prin intermediul sifoanelor *5*, amorsate prin vid.

În căldarea III se adaugă sulful necesar precipitării metalelor grele din topitură. Pe fundul căldării IV se depune un precipitat format din sulfuri şi săruri; acest precipitat este aspirat periodic cu ajutorul pompei *4* şi trimis în rezervorul 3, pentru recuperarea hidroxidului de sodiu antrenat.

Pe măsură ce temperatura topiturii scade, solubilitatea sărurilor rămase scade şi ea, astfel că în căldările VII şi VIII se produce o ultimă decantare. Topitura se asamblează în butoaie de tablă în care se solidifică. Hidroxidul de sodiu obţinut are următoarea compoziţie: 97,5%NaOH, 1,5% Na_2CO_3, 0,5—0,9% NaCl şi urme de metale grele.

C. PRODUSE SODICE DERIVATE

1. BICARBONATUL DE SODIU

După conţinutul de impurităţi se pot distinge trei sorturi de bicarbonat: tehnic, pur (rafinat) şi farmaceutic. În cazul ultimelor două sortimente trebuie asigurat un conţinut cît mai scăzut de carbonat de sodiu, clorură de sodiu, de metale grele (mai ales compuşi de fier) şi impurităţi mecanice.

Deoarece din bicarbonatul brut, obţinut în coloanele de precipitare, nu se pot elimina impurităţile solide, produsul de puritate avansată se obţine prin prelucrarea unor soluţii de carbonat de sodiu obţinute prin debicarbonatare umedă sau prin dizolvare.

Din aceste soluţii, insolubilele se înlătură prin filtrare. Compuşii cu fier sînt trecuţi tot în formă insolubilă prin încălzirea soluţiei; mediul fiind alcalin se formează carbonatul de fier care prin ridicarea temperaturii este hidrolizat la hidroxizi insolubili.

Obţinerea bicarbonatului din carbonat de sodiu se bazează pe un proces de carbonatare, invers celui studiat la debicarbonatarea umedă.

Are loc absorbţia bioxidului de carbon urmată de reacţia:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,NaHCO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Absorbția este favorizată după cum se știe de scăderea temperaturii și de creșterea presiunii și a concentrației bioxidului de carbon în fază gazoasă.

Reacția fiind exotermă, conversia la bicarbonat este favorizată de asemenea de scăderea temperaturii. Ca urmare, puritatea bicarbonatului de sodiu obținut va fi cu atît mai mare cu cît concentrația bioxidului de carbon și presiunea de carbonatare vor fi mai înalte.

Deoarece procesul de carbonatare are loc în soluție, bicarbonatul rezultat va trebui să fie separat printr-o operație de filtrare și apoi spălat pentru eliminarea carbonatului reținut. Pentru ca separarea și spălarea să decurgă în bune condiții, cristalele de bicarbonat trebuie să fie mari. Este deci necesar ca răcirea să nu fie bruscă.

La uscarea bicarbonatului există posibilitatea ca produsul să se impurifice din nou cu carbonat de sodiu, deoarece prin încălzire, are loc reacția:

$$2\,NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Temperatura la care începe descompunerea termică a bicarbonatului este de 80°C.

Schema instalației folosite pentru obținerea bicarbonatului pur este reprezentată în figura 24. Soluția de sodă, obținută prin dizolvarea carbonatului în vasul *1* la temperatura de 80—85°C, este trecută prin filtrul-presă *2* pentru eliminarea precipitatelor și se acumulează apoi în rezervorul tampon *3*. Gazele conținînd 39—41% bioxid de carbon (provenind de la cuptoarele de var) sînt purificate suplimentar prin spălare în scruberele *6* și *7* cu apă și respectiv soluție de bicarbonat sau clorură de var (pentru reținerea compușilor cu sulf rezultați din arderea cocsului).

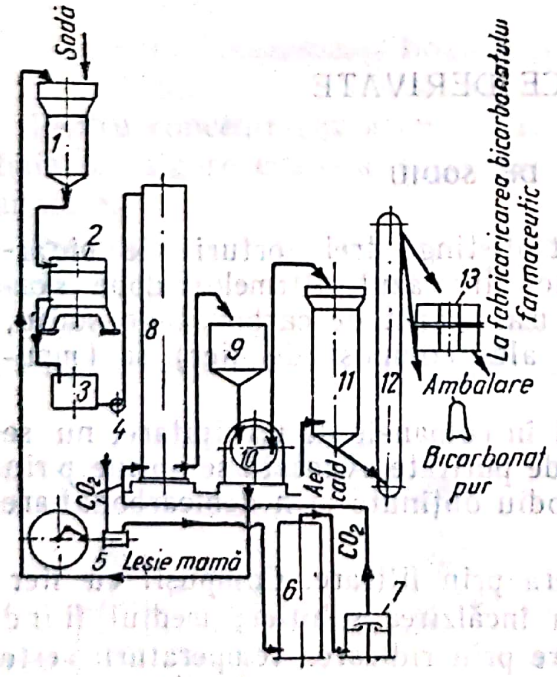


Fig. 24. Schema de fabricare a bicarbonatului de sodiu pur:

1 — vas de dizolvare; *2* — filtru-presă; *3* — rezervor-tampon; *4* — pompă centrifugă; *5* — compresor; *6*, *7* — spălătoare de gaze; *8* — coloană de carbonatare; *9* — decantor; *10* — centrifugă; *11* — uscător; *12* — elevator; *13* — sortator.

În continuare, soluția intră pe la vîrful coloanei *8* (prevăzută cu talere de barbotare și manta de răcire); gazele conținînd bioxid de carbon circulă de jos în sus. În decantorul *9* se colectează suspensia de bicarbonat, care curge apoi în centrifuga *10*. În centrifugă se elimină soluția, apoi cristalele se spală cu apă, rezultînd un produs cu circa 6% umiditate. Restul de apă se elimină în uscătorul *11* prin care circulă în contracurent, aer cu temperatura de maximum 18°C. Produsul uscat este trimis fie la ambalare pentru livrarea produsului pur, fie la o nouă prelucrare pentru obținerea sortimentului „farmaceutic". În acest ultim caz bicarbonatul pur se cerne, iar fracțiunea, care trece prin sita de 4 900 ochiuri/cm², este tratată într-o autoclavă cu bioxid de carbon concentrat umed (de la calcinare) la presiunea de 2—4 at.

Scanned with OKEN Scanner

2. SILICATUL DE SODIU

Denumit uzual sticlă solubilă, silicatul de sodiu tehnic este o combinaţie între bioxidul de siliciu şi oxidul de sodiu, în care aceştia se pot găsi în diferite rapoarte. După raportul $Na_2O:SiO_2$ se disting ca sortimente comerciale silicatul de sodiu alcalin ($2\,SiO_2:Na_2O$) şi silicatul neutru ($3\,SiO_2:Na_2O$).

Bioxidul de siliciu este deosebit de rezistent la acţiunea agenţilor chimici. Cu bazele nu reacţionează la rece. Prin topirea bioxidului de siliciu cu hidroxizi sau carbonaţi alcalini se formează silicaţii respectivi.

Obţinerea silicatului de sodiu se bazează pe reacţia dintre carbonatul de sodiu şi bioxidul de siliciu.

$$Na_2CO_3 + 2\,SiO_2 \rightarrow 2\,SiO_2 \cdot Na_2O + CO_2$$

Procesul este puternic endoterm, consumîndu-se căldură atît pentru reacţie cît şi pentru topire.

Raportul între oxizi în compusul silicatic obţinut depinde de proporţia dintre reactanţi.

Pentru ca procesul să aibă loc trebuie să se depăşească temperatura de topire a carbonatului de sodiu (852°C). Carbonatul topit reacţionează relativ uşor cu bioxidul de siliciu, obţinîndu-se silicatul în stare topită. Temperatura de topire a silicaţilor creşte cu raportul $SiO_2: Na_2O$; astfel, pentru raportul 2:1, temperatura de topire este 1 250°C, iar pentru raportul 3:1, de 1 350°C.

Viteza procesului depinde în foarte mare măsură de granulometria reactanţilor, de omogenitatea amestecului şi de temperatură.

Procesul fiind exoterm, modul în care se realizează încălzirea prezintă importanţă deosebită. Astfel, este necesar să se facă o dozare riguroasă a raportului între combustibil şi aer, pentru ca arderea să fie completă, iar temperatura cît mai înaltă. Schimbul de căldură între gazele arse fierbinţi şi masa de reacţie trebuie realizat pe o suprafaţă de contact cît mai mare, deoarece amestecul carbonat-bioxid de siliciu are conductibilitate termică foarte mică.

Topitura tehnică de bioxid de siliciu (nisip) şi carbonat de sodiu se solidifică la răcire sub forma unei mase, cu aspect de sticlă. Culoarea variază de la albastru la verde deschis, după raportul oxizilor şi după conţinutul de fier.

Silicatul de sodiu este insolubil în apă rece; la 140—160°C (cu abur, sub presiune) se dizolvă lent, dar complet, dînd soluţii cu viscozitate ridicată, denumite în mod curent „apă de sticlă".

Este necesar deci să se asigure o dozare corectă şi o bună amestecare a reactanţilor şi un regim adecvat de topire.

Schema instalaţiei de fabricare a silicatului de sodiu este reprezentată în figura 25.

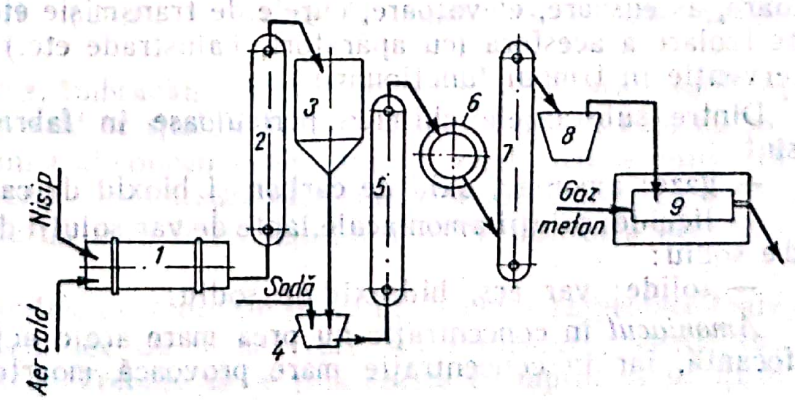


Fig. 25. Schema de fabricare a silicatului de sodiu:
1 — cuptor de uscare; *2*, *5*, *7* — elevatoare; *3* — siloz de nisip; *4* — pîlnie de dozare; *6* — tobă de amestec; *8* — siloz pentru amestec; *9* — cuptor de topire.

Nisipul, care este puțin umed, se usucă cu aer la circa 120°C în cuptorul *1*, pentru a putea fi dozat cu precizie. Nisipul uscat este transportat cu elevatorul *2* în silozul *3*, de unde cade în pîlnia *4* în care este dozat și carbonatul de sodiu necesar obținerii raportului dorit între oxizi.

Omogenizarea amestecului se definitivează în toba *6*, de unde, prin intermediul elevatorului *7* și a silozului *8* se alimentează cuptorul *9*, unde șarja este încălzită prin arderea metanului pînă la temperatura de topire corespunzătoare raportului SiO_2:Na_2O stabilit.

În regim normal de funcționare, în cuptor se află o zestre permanentă de topitură, pentru ca variațiile de temperatură, datorite introducerii materialului solid, să fie cît mai mici. Înaintînd pe vatra cuptorului, de la gura de alimentare către cea de evacuare, materialul proaspăt introdus se topește, apoi se produce reacția, obținîndu-se o masă vîscoasă, plină de bule de bioxid de carbon. Pentru degazarea topiturii, aceasta este menținută un timp în cuptor, la temperatură înaltă.

Evacuarea topiturii se face prin simplă deversare peste un prag care închide vatra cuptorului. Șuvița de topitură care se scurge din cuptor este prinsă într-un vagonet, sau pe o bandă transportoare foarte îngustă, unde se solidifică. Deoarece silicatul de sodiu se livrează sub formă de bulgări cu dimensiuni mici, răcirea se conduce astfel încît masa sticloasă să se fisureze și să se fărîmițeze parțial.

Pentru obținerea soluțiilor apoase de silicat de sodiu, materialul solid, cu diametrul bulgărilor sub 6 cm, se introduce împreună cu apa într-o autoclavă rotativă. Încălzind amestecul cu abur sub presiune (4—6 at) timp de 8 ore, dizolvarea este completă.

După filtrare (pentru eliminarea impurităților insolubile), soluția poate fi concentrată, pentru a micșora cheltuielile de transport.

D. MĂSURI DE PROTECȚIE A MUNCII

În industria produselor sodice trebuie cunoscute și respectate o serie de măsuri, cum sînt:

— măsuri privind prelucrarea, transportul și manipularea unor cantități mari de materiale solide și lichide;

— măsuri privind acțiunea toxică și caustică a intermediarilor și produselor;

— măsuri privind lucrul la temperatură înaltă.

Deoarece există numeroase piese în mișcare (concasoare, benzi transportoare, ascensoare, elevatoare, curele de transmisie etc.) se iau toate măsurile de izolare a acestora (cu apărători, balustrade etc.) și se interzice orice intervenție în timpul funcționării.

Dintre substanțele chimice periculoase în fabricarea produselor sodice sînt:

— gaze: amoniac, oxid de carbon și bioxid de carbon;

— lichide: soluții amoniacale, lapte de var, soluții de carbonat și de hidroxid de sodiu:

— solide: var ars, hidroxid de sodiu.

Amoniacul în concentrație nu prea mare are o acțiune lacrimogenă și sufocantă, iar în concentrație mare provoacă moartea.

Scanned with OKEN Scanner

În concentrație normală, amoniacul nu este periculos, deoarece prezența lui este ușor de constatat, datorită mirosului care devine insuportabil cu mult înainte de a se atinge concentrația mortală.Cînd concentrația crește brusc, peste limita admisă (spargerea unei conducte, rezervor etc.) trebuie folosite măști cu cartuș filtrant sau, mai bine, cu oxigen.

Oxidul de carbon poate apărea, în anumite condiții, în cantități mari la cuptoarele de var.

Formînd cu hemoglobina o combinație relativ stabilă, oxidul de carbon este toxic. Efectele se acumulează astfel că, chiar la concentrații scăzute, intoxicarea se produce dacă timpul de expunere este lung.

Un conținut de 0,15—0,23% CO în aer produce moartea la o expunere mai îndelungată de 30 min.

Oxidul de carbon este mai primejdios decît amoniacul deoarece nu are miros, iar primele simptome ale intoxicării nu sînt caracteristice.

Pentru a preveni intoxicarea cu oxid de carbon trebuie să se asigure o bună ventilație a locurilor închise și la nevoie să se folosească masca.

Bioxidul de carbon nu este toxic. La concentrații mari provoacă însă moartea, ca orice gaz inert, prin asfixiere din lipsă de oxigen.

Bioxidul de carbon, fiind un gaz mai greu decît aerul, se acumulează în partea de jos a încăperilor, în pivnițe sau în aparatele care nu funcționează.

De acest lucru trebuie să se țină seama și să se prevină efectele nocive, printr-o ventilație corespunzătoare.

Soluțiile amoniacale sînt periculoase în cazul unor avarii, datorită amoniacului care se degajă și temperaturii ridicate (de exemplu la faza de regenerare). Arsurile sînt agravate de prezența amoniacului și a altor baze.

Laptele de var provoacă arsuri, fiind o bază relativ puternică. Temperatura ridicată a soluției agravează aceste arsuri. În cazul în care accidentul s-a produs, arsura trebuie spălată imediat cu multă apă și, pentru neutralizarea completă, cu o soluție diluată de acid acetic.

Soluțiile de hidroxid de sodiu au acțiune corosivă foarte puternică. Acțiunea este cu atît mai energică, cu cît soluția este mai concentrată. Arsurile produse de hidroxid se vindecă foarte greu.

Manipularea soluțiilor de hidroxid se face cu mare atenție, folosind echipament de protecție. Trebuie acordată o atenție deosebită protecției ochilor, feței, gîtului, mîinilor și picioarelor.

Astfel, cei care manipulează soda caustică trebuie să poarte ochelari de protecție bine potriviți, mănuși și cizme de cauciuc și o salopetă de bumbac.

Dacă s-a produs stropirea, îmbrăcămintea și partea corpului care a venit în contact cu soluția de hidroxid se spală imediat cu multă apă și apoi cu soluție de acid acetic 1% (nu mai concentrată) pînă la neutralizare completă (se pune indicatorul pe piele). Dacă arsura este la ochi, după spălare cu multă apă, neutralizarea se face cu acid boric soluție 1%. Se consultă neapărat medicul.

Pentru a preveni accidentele cu hidroxid de sodiu, trebuie respectate toate indicațiile specifice fiecărui loc de muncă (privind manevrarea ventilelor, executarea reparațiilor etc.). Trebuie să se țină seama de faptul că soluțiile

Scanned with OKEN Scanner

de hidroxid corodează puternic instalația, conductele, garniturile de etanșare etc.

Hidroxidul de sodiu solid are o acțiune similară. Fiind foarte hidroscopic, absoarbe apa din aer și din țesuturi, cu degajare puternică de căldură. Ca urmare, pe lîngă arsura cu hidroxid se produce și o arsură termică.

Varul ars este puternic higroscopic și, ca urmare, pe pielea umedă va avea aceleași efecte ca și laptele de var. Și în acest caz arsura va fi agravată de efectul termic al reacției dintre var și apă.

Desigur, în cele de mai sus s-au prezentat doar indicații generale de protecție a muncii. Dată fiind gravitatea pe care o prezintă necunoașterea pericolelor care există într-o instalație, sau pot apărea în urma unor avarii, trebuie cunoscute, în detaliu, toate măsurile de protecție necesare fiecărui loc de muncă.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

TEHNOLOGIA CLORULUI ŞI A COMPUŞILOR DERIVAŢI

Clorul este unul din compuşii de bază ai industriei chimice fiind folosit în diverse ramuri industriale, cum sînt industria organică de sinteză, industria textilă, metalurgică, industria anorganică etc.

Printre derivaţii mai importanţi ai clorului se numără acidul clorhidric şi compuşii oxigenaţi (hipocloriţi, cloriţi, cloraţi, perclorati). Acidul clorhidric este folosit în industria organică de sinteză, în metalurgia extractivă etc. Compuşii oxigenaţi ai clorului sînt folosiţi ca agenţi de oxidare şi clorurare.

Producţia de clor în ţara noastră a cunoscut, în ultimii ani, o creştere importantă, ca urmare a dezvoltării industriei organice şi a celorlalte industrii consumatoare de clor. Au fost construite secţii moderne de electroliză a clorurii de sodiu la Turda, Brăila, Borzeşti, Rîmnicu-Vîlcea cu o capacitate globală de peste 200 mii tone clor anual. Producţia vechilor fabrici de clor de la Tîrnăveni şi Turda nu depăşea, la un loc, 4 mii tone clor pe an.

A. FABRICAREA CLORULUI

Clorul se obţine, în cea mai mare parte, din procedee electrochimice (electroliza soluţiilor de clorură de sodiu). În ultimul timp au început să se dezvolte şi unele procedee chimice, care folosesc ca materie primă acidul clorhidric rezidual, rezultat în special din reacţiile de clorurare a diverşilor compuşi organici. Ponderea procedeelor chimice este totuşi neînsemnată în raport cu procedeele electrochimice. De aceea nu se va insista prea mult asupra lor.

1. PROCEDEE CHIMICE

Procedeele chimice de obţinere a clorului sînt cunoscute şi folosite de mult timp. Odată cu apariţia şi dezvoltarea procedeelor de electroliză a clorurii de sodiu, procedeele chimice au fost treptat abandonate.

Reluarea şi perfecţionarea acestor procedee s-a impus ca urmare a dezvoltării proceselor de clorurare din industria organică. Din reacţiile de clorurare rezultă acid clorhidric rezidual de concentraţie mare:

$$R - CH_3 + Cl_2 = R - CH_2Cl + HCl \qquad (1)$$

Întrucît acidul clorhidric astfel rezultat este impurificat cu substanţe organice clorurate şi cu clor liber, utilizările lui sînt foarte restrînse. S-a ajuns la concluzia că este mai rentabilă transformarea acestui acid în clor elementar.

Scanned with OKEN Scanner

În acest scop s-au propus diferite procedee de oxidare a acestuia la clor, folosindu-se drept oxidanți oxigenul din aer, acidul azotic, anhidrida cromică.

a. Oxidarea cu aer

Oxidarea acidului clorhidric cu aer este cunoscută încă din secolul trecut (procedeul Deacon).

$$4\ HCl + O_2 = 2\ Cl_2 + 2\ H_2O \qquad (2)$$

Procesul de oxidare decurge cu o viteză foarte mică. Pentru mărirea acesteia, amestecul de acid clorhidric și aer (1:3) era trecut printr-un cuptor (la 450—490°C) conținînd un catalizator format dintr-un material ceramic poros îmbibat cu o soluție de clorură de cupru. Rezultă un amestec de gaze conținînd circa 8% clor și acid clorhidric nereacționat, care ulterior era reținut prin diverse procedee.

Diferitele variante perfecționate ale procedeului Deacon se deosebesc în special după catalizatorii de oxidare folosiți și după modul de reținere a clorului din amestecul de reacție. Printre catalizatorii folosiți se numără cei pe bază de fier (topituri de clorură ferică și clorură de potasiu) și catalizatorii pe bază de clorură cuproasă sau cuprică, în amestec cu cantități reduse de cloruri de scandiu, itriu, toriu.

Reținerea clorului se realizează prin lichefiere sau absorbție în clorură de sulf, tetraclorură de carbon etc., urmată de regenerarea acestuia prin încălzire.

În figura 26 este prezentată schema unui procedeu modern de oxidare a acidului clorhidric cu aer. Amestecul conținînd aproximativ 50% acid clorhidric este trimis în reactorul *1* conținînd un catalizator pe bază de clorură cuproasă, îmbibată, împreună cu diverși activatori, pe un suport de silicagel.

Acidul clorhidric nereacționat este absorbit prin spălare cu apă în turnul *2*, obținîndu-se o soluție de acid clorhidric 30%. Gazele sînt uscate apoi în turnul *3* stropit cu acid sulfuric concentrat. Separarea clorului din amestec are loc în turnul *4* stropit cu tetraclorură de carbon. Clorul este apoi desorbit

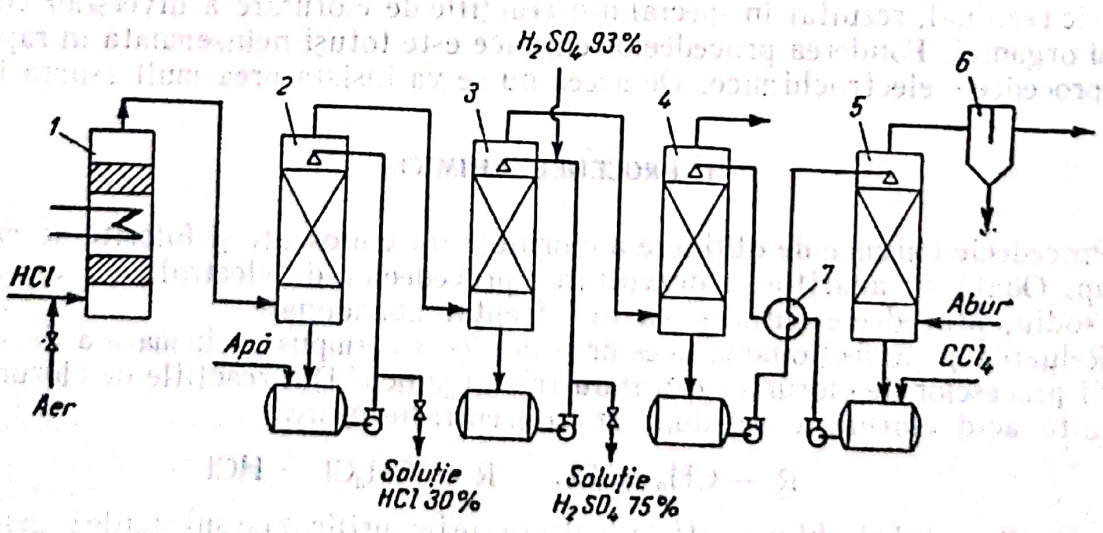


Fig. 26. Instalația pentru oxidarea acidului clorhidric cu aer:
1 — reactor de oxidare a acidului clorhidric; *2* — turn de spălare; *3* — turn de uscare; *4* — turn de separare a clorului; *5* — coloană de desorbție; *6* — separator de picături; *7* — schimbător de căldură.

Scanned with OKEN Scanner

în coloana de desorbție *5*, prin încălzire directă cu abur. Din separatorul de picături *6*, clorul este trimis la lichefiere sau utilizare directă.

Temperatura de oxidare a acidului clorhidric este de aproximativ 350°C, realizîndu-se un randament de 77—80%. Datorită mediului puternic corosiv aparatura este protejată cu rășini furanice, epoxidice și cauciuc rezistent la clor. Conductele se confecționează din policlorură de vinil.

b. Oxidarea cu acid azotic

Procedeul de obținere a clorului prin oxidare directă cu acid azotic are la bază următoarele reacții:

$$2\,HCl + 2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (3)$$

Bioxidul de azot este retransformat în acid azotic concentrat:

$$4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3 \qquad (4)$$

Acest procedeu reprezintă o variantă modernă a procedeului mai vechi Hopewell, care folosea ca materii prime clorura de sodiu și acid azotic și care prezenta dezavantajul formării ca fază intermediară a clorurii de nitrozil (NOCl) deosebit de corosivă:

$$3\,NaCl + 4\,HNO_3 = 3\,NaNO_3 + NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (5)$$

În continuare, oxidarea clorurii de nitrozil la clor necesită temperaturi relativ mari (300—400°C) folosindu-se drept catalizator oxidul de aluminiu (Al_2O_3):

$$2\,NOCl + O_2 = 2\,NO_2 + Cl_2 \qquad (6)$$

În aceste condiții de lucru, coroziunea este foarte puternică.

În figura 27 este prezentată schema procedeului modern de oxidare a acidului clorhidric cu acid azotic.

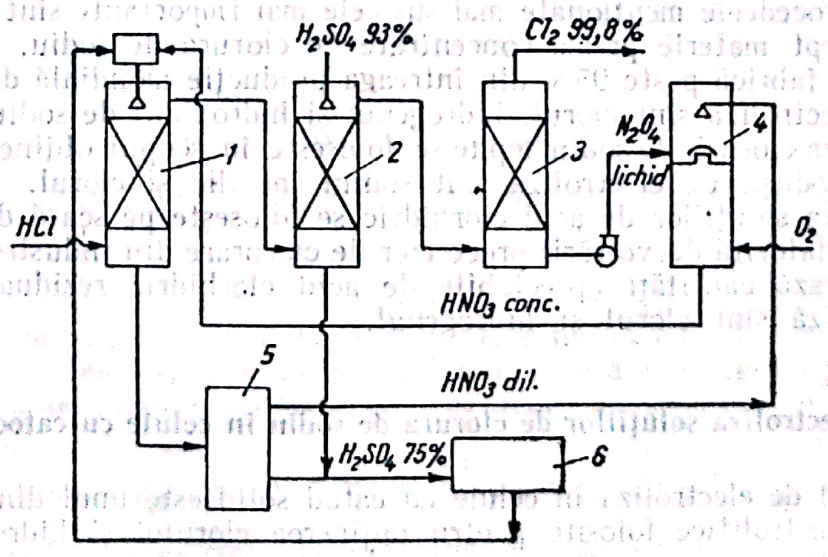


Fig. 27. Schema procedeului modern de oxidare a acidului clorhidric cu acid azotic:

1 — turn de oxidare a acidului clorhidric; *2* — turn de uscare; *3* — coloană de separare a clorului; *4* — coloană de formare a acidului azotic concentrat; *5* — coloană de rectificare; *6* — concentrator de acid sulfuric.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul clorhidric este trimis la baza turnului de oxidare *1* stropit cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric concentrat, ultimul avînd rolul de a reține apa rezultată în procesul de oxidare conform reacției *3*. Amestecul gazos conținînd clor și bioxid de azot este uscat în turnul *2* cu ajutorul acidului sulfuric concentrat. În coloana *3* se realizează separarea prin lichefiere la 6 at a bioxidului de clor. Din coloana *3* clorul este trimis la utilizare, iar bioxidul de azot lichid este introdus pe la partea superioară a coloanei *4* unde se amestecă cu acidul azotic diluat provenit din coloana de rectificare *5*. În contact cu oxigenul introdus pe la baza coloanei *4*, are loc reacția 4 de formare a acidului azotic concentrat, care se reintroduce în circuit.

Datorită coroziunii mari se folosesc ca materiale de construcție gresia, materialele plastice, aliajele speciale.

2. PROCEDEE ELECTROCHIMICE

Cele mai importante procedee de obținere a clorului sînt procedeele electrochimice. Acestea folosesc ca materie primă clorura de sodiu și în mică măsură, soluțiile de acid clorhidric, rezultat ca deșeu din diverse fabricații.

Pentru electroliza clorurii de sodiu și a acidului clorhidric se folosesc în practică următoarele procedee:

Clorură de sodiu	1. Electroliza soluțiilor concentrate de clorură de sodiu	a. În celule cu catod solid b. În celule cu catod de mercur
	2. Electroliza lorurii de sodiu topită (în celule cu catod solid)	
Acid clorhidric	Electroliza soluțiilor concentrate (în celule cu catod solid)	

Dintre procedeele menționate mai sus cele mai importante sînt acelea care folosesc drept materie primă concentrate de clorură de sodiu. Prin aceste procedee se fabrică peste 95% din întreaga producție mondială de clor. Produșii de electroliză sînt clorul, hidrogenul și hidroxidul de sodiu.

Electroliza clorurii de sodiu topite se folosește în scopul obținerii sodiului metalic. Produșii de electroliză sînt sodiul metalic și clorul.

Electroliza soluțiilor de acid clorhidric se folosește pe scară din ce în ce mai largă, datorită dezvoltării proceselor de clorurare din industria organică, care generează cantități apreciabile de acid clorhidric rezidual. Produșii de electroliză sînt clorul și hidrogenul.

a. Electroliza soluțiilor de clorură de sodiu în celule cu catod solid

Procedeul de electroliză în celule cu catod solid este unul dintre primele procedee electrolitice folosite pentru obținerea clorului și hidroxidului de sodiu.

Celula de electroliză cu catod solid (fig. 28) este confecționată dintr-o cuvă metalică *1*, în interiorul căreia se află electrozii *2* și *3*. Electrozii *2* legați la polul pozitiv al unei surse de curent continuu, constituie anodul, iar elec-

Scanned with OKEN Scanner

trodul *3*, legat la polul negativ, constituie catodul. Anozii sînt izolaţi de catod printr-o diafragmă *4*, rezultînd astfel două spaţii: spaţiul anodic *5* şi spaţiul catodic *6*.

Soluţia concentrată de clorură de sodiu (310 g/l) este trimisă continuu în spaţiul anodic *5*, iar de aici difuzează prin diafragma *4*, în spaţiul catodic *6*. Hidroxidul de sodiu format în spaţiul catodic este evacuat continuu prin sifonul *8*. Prin conductele *7* şi *9* se evacuează hidrogenul (din spaţiul catodic), respectiv clorul (din spaţiul anodic). Diafragma *4* nu permite amestecarea celor două gaze, împiedicînd totodată trecerea hidroxidului de sodiu din spaţiul catodic în spaţiul anodic.

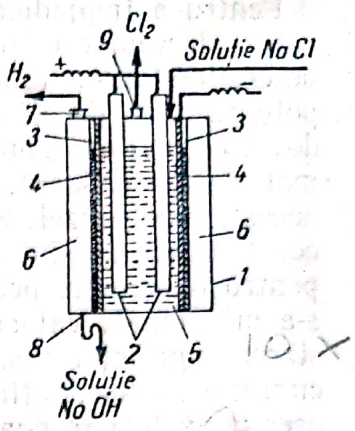


Fig. 28. Schema unei celule de electroliză cu catod solid:

1 — cuvă metalică; *2*, *3* — electrozi; *4* — diafragmă; *5* — spaţiul anodic; *6* — spaţiul catodic; *7* — conductă de evacuare a hidrogenului; *8* — sifon pentru evacuarea hidroxidului de sodiu; *9* — conductă de evacuare a clorului.

Principiul metodei. În soluţia de clorură de sodiu care umple ambele spaţii, anodic şi catodic, coexistă ionii de Na^+ şi Cl^- proveniţi din disociaţia electrolitică a clorurii de sodiu şi ionii H^+ şi OH^- proveniţi din disociaţia electrolitică a apei.

Ionii pozitivi Na^+ şi H^+ sînt dirijaţi spre catod (electrodul încărcat negativ), în timp ce ionii negativi Cl^- şi OH^- sînt dirijaţi spre anod (electrodul încărcat pozitiv).

Pentru ca în celulă să se producă electroliza clorurii de sodiu este necesar să fie asigurate următoarele două condiţii de bază:

1) Potenţialele de descărcare ale ionilor Cl^- şi H^+ să fie mai mici decît potenţialele de descărcare ale ionilor OH^-, respectiv Na^+.

2) Tensiunea aplicată la electrozii celulei de electroliză să fie mai mare decît tensiunea de descompunere a clorurii de sodiu în condiţiile de lucru date.

În cazul în care ambele condiţii sînt îndeplinite, în celula de electroliză au loc următoarele procese:

La anod:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

La catod:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Ionii OH^- şi Na^+ rămaşi în soluţie formează hidroxidul de sodiu:

$$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$$

Realizarea primei condiţii este dependentă de o serie de factori, şi anume: poziţia ionilor respectivi în scara potenţialelor normale de descărcare, concentraţia şi *p*H-ul soluţiei, natura electrozilor şi densitatea de curent pe electrozi.

Valorile potenţialelor normale de descărcare se situează în următoarea ordine:

$$e^\circ_{Na} = -2{,}71\ V; \quad e^\circ_{H_2} = \pm 0{,}00\ V; \quad e^\circ_{Cl_2} = +1{,}36\ V; \quad e^\circ_{OH} = +0{,}40\ V.$$

Este evident că pe electrozi se vor descărca preferenţial ionii cu potenţialul de descărcare mai mic (în valoare absolută). Astfel la catod se vor descărca ionii H^+ rezultînd H_2, iar la anod ionii OH^- rezultînd O_2. În acest mod se realizează însă electroliza apei şi nu a clorurii de sodiu.

Pentru a împiedica descărcarea la anod a oxigenului și a permite descărcarea clorului este necesar să se aleagă condiții de lucru adecvate, care să determine fie o micșorare a potențialului de descărcare al clorului sub valoarea potențialului de descărcare al oxigenului, fie o mărire a potențialului de descărcare al oxigenului peste cel al clorului. Cea de-a doua soluție, deși este mai dezavantajoasă, deoarece implică un consum suplimentar de energie necesar electrolizei, este posibil de realizat. În acest scop este suficient să se construiască anodul dintr-un material care să dea o supratensiune ridicată pentru oxigen, respectiv să-i mărească potențialul de descărcare. După cum s-a menționat, valoarea acestei supratensiuni depinde în mare măsură și de starea suprafeței electrodului, de densitatea de curent, de temperatură, precum și de concentrația și *p*H-ul soluției. Prin combinarea convenabilă a tuturor acestor factori se poate împiedica, practic integral, descărcarea ionilor OH^-, asigurîndu-se descărcarea ionilor Cl^-.

Influența naturii și stării suprafeței electrozilor, precum și a densității de curent asupra valorii supratensiunii oxigenului este exemplificată în tabela 2.

Tabela 2

Supratensiunea oxigenului în soluție de NaOH, la 25°C, în V

Natura anozilor	Densitatea de curent, A/m²					
	100	200	500	1000	2000	5000
Platină platinată	0,521	0,561	0,605	0,638	—	0,705
Platină netedă	0,850	0,920	0,160	1,280	1,340	1,430
Grafit moale	0,896	0,963	—	1,091	1,141	1,086

Pentru electroliza soluțiilor de clorură de sodiu se aleg în practică anozi de grafit, care, așa cum rezultă din tabela *3*, prezintă pentru oxigen o supratensiune suficient de mare pentru a împiedica descărcarea acestuia la anod, în timp ce clorul se descarcă pe anozii de grafit aproape fără supratensiune.

Trebuie însă precizat că, în anumite condiții, pe anozii de grafit se poate degaja concomitent cu clorul și oxigenul. Astfel, degajarea oxigenului este favorizată de prezența ionilor OH^- care migrează de la catod spre anod și care micșorează potențialul de descărcare al oxigenului. De aceea concentrația lor nu trebuie să depășească o anumită limită.

Posibilitatea degajării oxigenului crește de asemenea pe măsura micșorării concentrației clorurii de sodiu, care atrage după sine o creștere corespunzătoare a tensiunii de descărcare a clorului. Această micșorare a concentrației în clorură de sodiu se produce, în primul rînd, în porii grafitului unde se observă și degajarea cea mai intensă de oxigen, care atacă grafitul cu formare de bioxid de carbon.

Impuritățile din materialul anodic provoacă o micșorare a tensiunii de descărcare a oxigenului, favorizînd degajarea acestuia. Rezultă deci că pentru construcția anozilor trebuie folosit un grafit compact și cît mai pur.

Catodul trebuie confecționat dintr-un material care să prezinte pentru hidrogen o supratensiune cît mai scăzută, în scopul reducerii la minimum a consumului de energie.

Din datele tabelei 3 reiese că, în comparație cu fierul și grafitul, platina prezintă pentru hidrogen supratensiunea cea mai redusă. Întrucît platina este scumpă, în practică se folosesc catozi de fier, mai rezistenți și mai ieftini decît catozii de grafit.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3

Supratensiunea hidrogenului, la 25°C, în volți

Natura catozilor	Densitatea de curent A/m²			
	10	50	100	1000
Platină platinată	0,0300	0,0376	0,0483	0,0495
Grafit	0,9700	0,9032	1,2200	1,2208
Fier	0,5571	0,7000	1,2910	1,2960

Determinarea tensiunii de descompunere. Pentru ca electroliza clorurii de sodiu să se producă este necesar să se aplice la electrozi o tensiune mai mare decît tensiunea de descompunere a clorurii de sodiu.

Valoarea tensiunii de descompunere E depinde de valorile potențialelor de descărcare ale clorului e_{Cl_2}, și hidrogenului e_{H_2}:

$$E = e_{Cl_2} - e_{H_2} \qquad (7)$$

La rîndul lor e_{Cl_2} și e_{H_2} depind de concentrația (activitatea) și temperatura soluției, de densitatea de curent și, după cum am văzut, de natura și starea suprafeței electrozilor.

Influența concentrației (activității) și temperaturii soluției asupra potențialului de descărcare a clorului și a hidrogenului, rezultă din relațiile cunoscute din electrochimie:

$$e_{Cl_2} = e^{\circ}_{Cl_2} - 0{,}000198\ T\ \ln a_{Cl^-} \qquad (8)$$

respectiv

$$e_{H_2} = e^{\circ}_{H_2} - 0{,}000198\ T\ \ln a_{H^+}, \qquad (9)$$

în care: $e^{\circ}_{Cl_2}$ și $e^{\circ}_{H_2}$ reprezintă potențialele de descărcare ale ionilor de clor și hidrogen în condiții standard;

T — temperatura de lucru, în K;

a_{Cl^-}, a_{H^+} — activitățile ionilor de clor și hidrogen.

Pentru exemplificare se va determina potențialul de descărcare al clorului în condițiile de lucru ale unei celule de electroliză. Considerînd că în compartimentul anodic concentrația clorurii de sodiu este de 265 g/l și știind că masa moleculară a acestuia este 58,4 g/mol[1], rezultă concentrația molară a clorurii de sodiu, respectiv a ionilor de clor, egală cu 265/58,4 = 4,53 mol/l. Cunoscînd (din tabele) coeficientul de activitate al ionilor de clor, la această concentrație, egal cu 0,672 rezultă activitatea acestora egală cu 4,53·0,672. Se consideră temperatura de lucru 25°C (25 + 273 = 298K).

În aceste condiții relația 8 devine:

$$e_{Cl_2} = 1{,}36 - 0{,}000198 \cdot 298\ \ln (4{,}53 \cdot 0{,}672) = +\ 1{,}332\ V$$

În mod asemănător se determină și potențialul de descărcare al ionilor de hidrogen, obținîndu-se —0,836 V.

Din relația 7 rezultă:

$$E = 1{,}332 - (-0{,}836) = 2{,}168\ V$$

[1] $M_{Na} = 23$; $M_{Cl} = 35{,}4$.

Scanned with OKEN Scanner

Grafitul dă o supratensiune mai ridicată pentru clor decît platina. Supratensiunea duce la creşterea corespunzătoare a potenţialelor de descărcare ale clorului şi hidrogenului. Aceste creşteri se notează cu Δe_{Cl_2} şi respectiv Δe_{H_2}.

La stabilirea tensiunii de descompunere a clorurii de sodiu în condiţii practice trebuie să se ţină seama, de asemenea, de căderile de tensiune în electrolit, în diafragmă, la electrozi şi la contacte. Această creştere suplimentară de tensiune se notează cu ΣE_i şi se determină experimental.

În aceste condiţii relaţia pentru determinarea tensiunii practice de descompunere E' devine:

$$E' = e_{Cl_2} - e_{H_2} + \Delta e_{Cl_2} + \Delta e_{H_2} + \Sigma Ei \qquad (10)$$

Valorile medii ale mărimilor care intervin în relaţia 10 se determină experimental. Introducînd aceste valori în relaţia 10 rezultă:

$$E' = 1{,}332 - (-0{,}836) + 0{,}280 + 0{,}325 + 0{,}745 = 3{,}518 \text{ V}$$

Se vede că tensiunea practică de descompunere E' este cu mult mai mare decît tensiunea dedusă din consideraţii teoretice conform relaţiei 7. În mod corespunzător energia necesară pentru electroliza clorurii de sodiu este mai mare decît cea dedusă teoretic.

Determinarea consumului de energie. Economicitatea unei instalaţii de electroliză depinde de consumul de energie pe tona de clor obţinută.

Între energia practic consumată W_p şi energia teoretică W_t necesară obţinerii unei tone de clor există relaţia:

$$W_p = \frac{W_t}{\eta_w}, \qquad (11)$$

în care η_W este randamentul energetic al instalaţiei de electroliză.

La rîndul său randamentul energetic reprezintă produsul dintre randamentul de tensiune η_t şi randamentul de curent η_c:

$$\eta_w = \eta_t \cdot \eta_c. \qquad (12)$$

Randamentul de tensiune η_t reprezintă raportul dintre tensiunea de descompunere teoretică E şi tensiunea practică E':

$$\eta_t = \frac{E}{E'}. \qquad (13)$$

Randamentul de curent η_c reprezintă raportul dintre cantitatea de clor obţinută efectiv G_e şi cantitatea teoretică (maximă) G_t care s-ar fi putut obţine în condiţiile de lucru date:

$$\eta_c = \frac{G_e}{G_t}. \qquad (14)$$

Se analizează următorul *exemplu* concret: o instalaţie de electroliză avînd sarcina totală de 45 000 A funcţionează la o tensiune de 3,518 V, producînd 0,0557 t Cl_2 pe oră.

Cantitatea de clor teoretică G_t se află cu ajutorul relaţiei stabilite de Faraday:

$$G_t = \frac{1}{F} A \cdot I \cdot t, \qquad (15)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: F reprezintă cantitatea de electricitate necesară pentru obținerea unui echivalent gram de clor, în Ah/ech;

A — echivalentul chimic al clorului, în g/ech;

I — sarcina celulei, în A;

t — timpul de electroliză, în h.

Rezultă:

$$G_t = \frac{1}{26,8} 35,4 \cdot 45\,000 \cdot 1 = 59\,300 \text{ g } Cl_2 = 0,0593 \text{ t } Cl_2$$

$$\eta_c = \frac{0,0557[tCl_2]}{0,0593\ [tCl_2]} = 0,95;\ \eta_t = \frac{2,168\ [V]}{3,518\ [V]} = 0,62;\ \eta_w = 0,95 \cdot 0,62 = 0,59$$

Energia electrică teoretică consumată pentru obținerea unei tone de clor este dată în relația:

$$W_t = \frac{E \cdot I \cdot t}{G_t} = \frac{2,168 \cdot 45\,000 \cdot 1}{0,0593} = 1\,640\,000 \text{ Wh/t}_{Cl_2} = 1\,640 \text{ kWh/t}Cl_2$$

Energia electrică practic consumată este așadar:

$$W_p = \frac{1\,640}{0,59} = 2\,770 \text{ kWh/t}Cl_2$$

Concentrația hidroxidului de sodiu. În celulele de electroliză cu catod solid, debitul soluției de clorură de sodiu se reglează în așa fel, încît concentrația hidroxidului de sodiu format să nu depășească 120—140 g/l. În soluție rămîne astfel o cantitate mare de clorură de sodiu neelectrolizată (circa 160 g/l) care se evacuează din celulă împreună cu hidroxidul de sodiu, de care se separă apoi prin evaporare urmată de cristalizare.

Deși dezavantajoasă din punct de vedere economic, obținerea unor soluții de hidroxid de sodiu atît de diluate se impune din considerente de ordin tehnologic, și anume pentru evitarea unor procese secundare nedorite. Pe măsura formării hidroxidului, ionii OH^- migrează împreună cu ionii Cl^- spre anod, ceea ce duce la o scădere a randamentului în curent. La anod, ionii OH^- se descarcă, rezultînd oxigen care se degajă odată cu clorul. Pentru a evita acest lucru, electroliza trebuie astfel condusă încît concentrația ionilor OH^- (respectiv a hidroxidului de sodiu) să nu depășească limita menționată mai sus.

Purificarea soluțiilor de clorură de sodiu. Pentru electroliză se folosesc soluții saturate de clorură de sodiu (circa 310 g/l). Acestea provin din sonde sau se prepară în uzină prin dizolvarea sării brute.

Indiferent de proveniență, soluțiile de clorură de sodiu, conțin o serie de impurități, cum sînt sărurile de calciu și magneziu și sulfații, care deranjează procesul de electroliză.

Impuritățile de calciu și magneziu trebuie eliminate, deoarece hidroxizii acestora, care se formează în celulă, colmatează treptat diafragma, împiedicînd în cele din urmă trecerea normală a soluției de clorură de sodiu din spațiul anodic în cel catodic.

Reactivii folosiți pentru eliminarea acestor impurități sînt carbonatul și hidroxidul de sodiu (v. cap. II). Ionii sulfat se elimină cu clorură de bariu.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se obține o purificare cît mai avansată este necesar ca reactivii să fie adăugați în exces. După filtrarea precipitatelor de carbonat de calciu, hidroxid de magneziu (și eventual de sulfat de bariu și de calciu), excesul de alcalii se neutralizează cu acid clorhidric.

Tipuri de celule de electroliză cu catod solid. În afară de *celulele cu diafragmă verticală* de tipul celor prezentate în figura 28, în practică se folosesc și *celule cu diafragmă orizontală* (fig. 29 și 30). Ca și în cazul celulelor cu diafragmă verticală, soluția de clorură de sodiu este introdusă continuu în spațiul anodic *4*, de unde trece în spațiul catodic *5* prin diafragma *3* aplicată pe catodul perforat *2*.

Scurgerea continuă și uniformă a soluției datorită faptului că presiunea hidrostatică este practic aceeași pe întreaga suprafață a diafragmei, împiedică pătrunderea hidroxidului de sodiu din spațiul catodic în cel anodic, evitîndu-se astfel reacțiile secundare nedorite menționate mai sus.

Pentru mărirea producției specifice pe unitate de suprafață celula a fost prevăzută cu catod ondulat, suprafața activă a celulei fiind astfel mult mărită (fig. 30).

Cu toate avantajele menționate celulele de acest tip și-au pierdut din importanță.

Problema construirii unor utilaje compacte, cu producție specifică ridicată a fost soluționată mult mai avantajos prin construirea unor *celule verticale* de tipul celor din figura 31. Acest tip de celulă reunește un număr însemnat de avantaje, cum sînt realizarea unei suprafețe mari a electrozilor într-un spațiu restrîns, utilizarea bilaterală a anozilor, exploatarea relativ simplă.

Celula constă din baia anodică *4*, care conține anozii de grafit *1*, așezați în poziție verticală, ale căror teci inferioare sînt ancorate într-o masă de plumb turnat. Pe baia anodică se așază un cadru de oțel, prevăzut cu teci pentru catozii *2*. Aceste teci sînt intercalate în spațiile libere dintre anozi. Catozii sînt construiți din tablă perforată sau din sîrmă de oțel pe care se aplică diafragma.

Unele tipuri moderne de celule au anozii fixați în capac. Anozii pătrund în buzunarele catozilor, așezați în partea inferioară. Construcția este compactă, ușor de exploatat, avînd o productivitate ridicată.

Electrozi și diafragme. După cum s-a arătat, părțile principale ale unei celule de electrozi cu catod solid sînt electrozii și diafragma.

Anozii funcționează în contact direct cu substanțe agresive, cum sînt clorul umed și acizii clorhidric și hipocloros, formați în urma reacției dintre clor și apă:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HOCl \qquad (16)$$

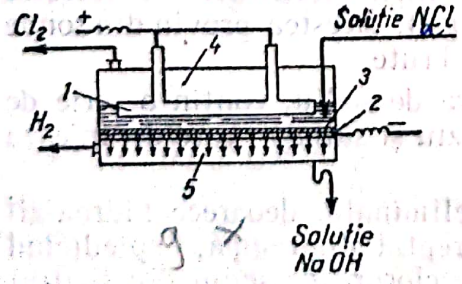


Fig. 29. Schema unei celule de electroliză cu diafragmă orizontală:
1 — anod; *2* — catod perforat; *3* — diafragmă; *4* — spațiul anodic; *5* — spațiul catodic.

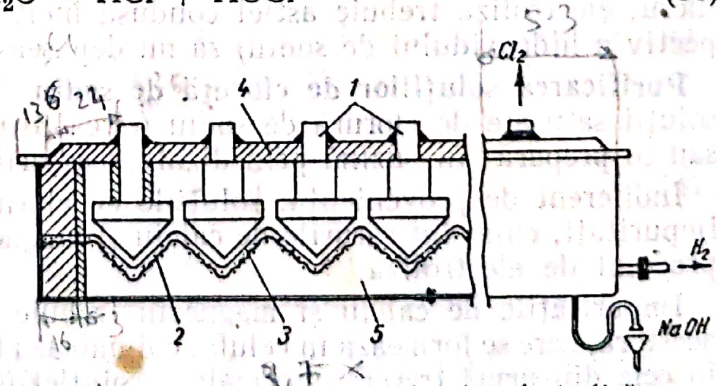


Fig. 30. Schema unei celule de electroliză cu diafragmă orizontală ondulată:
1 — anozi; *2* — catod ondulat din oțel; *3* — diafragmă; *4* — capac de beton; *5* — spațiu catodic.

În consecință, anozii, pe lîngă faptul că trebuie să confere o supratensiune cît mai mică pentru ionii de clor, trebuie să aibă o conductibilitate electrică bună și o rezistență mecanică și chimică suficient de mare.

Primii anozi utilizați la celulele de electroliză erau construiți din foi sau sită de platină, sau din sită de platină cu 10% iridiu pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice. Deși acești anozi aveau toate calitățile cerute au fost treptat înlocuiți, datorită costului ridicat.

În prezent, materialul utilizat pentru fabricarea anozilor îl constituie grafitul artificial. Acesta prezintă o conductibilitate electrică bună, o rezistență chimică satisfăcătoare și o supratensiune nu prea ridicată pentru descărcarea clorului.

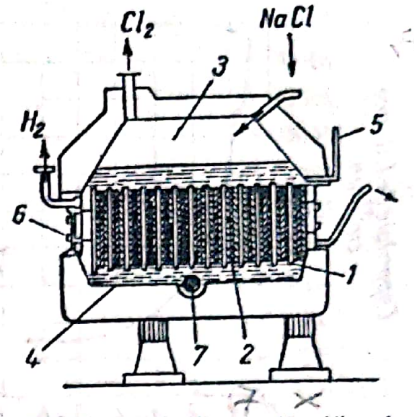


Fig. 31. Celulă verticală de tip Hooker:

1 — anozi de grafit; *2* — catozi perforați; *3* — spațiu pentru degajarea clorului; *4* — baie anodică; *5* — tub de nivel; *6* — alimentarea catodului cu curent; *7* — alimentarea anodului cu curent.

Electrozii de grafit se fabrică din diverse materiale cu conținut ridicat de carbon, ca: antracit, cocs de retortă, cocs de petrol sau grafit. Materialul se concasează, se calcinează pentru eliminarea hidrocarburilor și a umidității și se macină fin, după care se amestecă cu un liant (gudron de huilă), se malaxează și se presează în matrițe la 300—400 at.

Electrozii bruți sînt calcinați în cuptoare (în mediu inert) la 1 300—1 400°C, apoi sînt supuși grafitării în cuptoare electrice, cînd are loc formarea, în masa electrodului, a cristalelor mări de grafit.

Pentru reducerea porozității electrozilor (care favorizează atacul acestora de către oxigenul descărcat la anozi), aceștia se impregnează cu diverse substanțe, cum ar fi uleiul de in dizolvat în tetraclorură de carbon.

Uzura electrozilor de grafit crește apreciabil în cazul în care se lucrează la densități de curent mari. De aceea se fac încercări pentru folosirea unor anozi de titan platinați în locul anozilor de grafit.

Catozii. În celulele de electroliză cu diafragmă, catozii vin în contact permanent cu soluția de hidroxid de sodiu și cu hidrogenul. În aceste condiții oțelul rezistă destul de bine, fiind printre singurele materiale utilizate pentru construirea catozilor, aceasta cu atît mai mult cu cît supratensiunea hidrogenului față de oțel este mai mică decît față de alte metale, ca nichelul, cuprul, plumbul etc.

Catozii se fabrică din foi de oțel de 1,5—2 mm găurite, sau din plasă de oțel. Diafragma se aplică pe catodul perforat fie direct, fie prin intermediul unei plase de sîrmă.

Diafragme. La celulele cu catod solid, separarea produselor anodice de produsele catodice se face cu ajutorul diafragmelor.

Materialul din care se confecționează diafragmele trebuie să aibă o anumită capacitate de filtrare pentru a permite trecerea catolitului într-o cantitate determinată, corespunzătoare unei concentrații în hidroxid de sodiu de 120—140 g/l; de asemenea trebuie să reziste la acțiunea chimică a catolitului alcalin și a anolitului acid, să prezinte o rezistență electrică cît mai mică și să aibă o rezistență mecanică corespunzătoare.

Drept material pentru diafragme s-au utilizat la început plăci de beton și plăci de porțelan poros. În prezent se utilizează exclusiv azbestul de diverse varietăți (serpentină, amfibol).

Pentru confecționarea diafragmelor, cel mai indicat azbest este de tipul crisotil (SiO_2 42%, MgO 40%, H_2O 4%, diverși oxizi 4%).

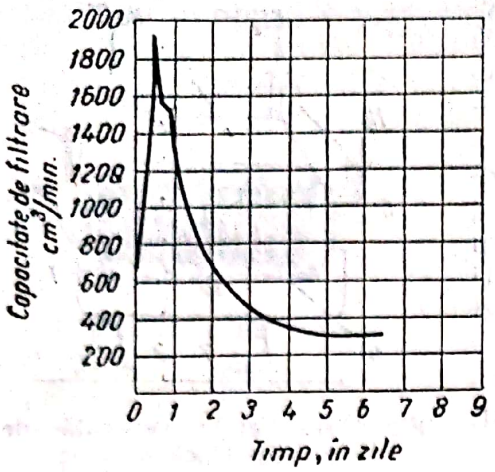


Fig. 32. Diagrama capacității de filtrare a diaframei în perioada de formare.

Azbestul este utilizat la confecționarea diafragmelor fie sub formă de pastă, compusă din fulgi de azbest, sulfat de bariu și saramură, fie sub formă de strat de azbest precipitat direct pe sita metalică a catodului.

La punerea în funcțiune a celulei, diafragma proaspătă are o permeabilitate de 4—5 ori mai mare decît cea normală. Formarea diafragmei și ajungerea acesteia la debitul optim are loc în decurs de 3—5 zile de la pornire.

În figura 32 este dată diagrama capacității de filtrare a diafragmei în perioada de formare.

b. Electroliza soluțiilor de clorură de sodiu în celule cu catod de mercur

Celulele cu diafragmă, deși simple ca funcționare, prezintă o serie de inconveniente, cum sînt obținerea unor soluții de hidroxid de sodiu diluate, puternic impurificate cu clorură de sodiu, capacitate mică de încărcare, regim neuniform de lucru (datorită înfundării treptate a diafragmei).

Aceste neajunsuri au fost înlăturate prin adoptarea procedeului de electroliză cu catod de mercur. Prin acest procedeu se obțin direct soluții concentrate de hidroxid de sodiu, avînd o puritate ridicată. Asemenea soluții pot fi folosite direct, fără vreo prelucrare ulterioară în diverse fabricații, ca de exemplu industria fibrelor sintetice.

Principiul metodei. Dacă în locul catodului solid, care conferă o supratensiune scăzută pentru hidrogen permițînd descărcarea acestuia, se folosește un catod de mercur, acesta determină, în anumite condiții, o supratensiune atît de ridicată pentru hidrogen, încît împiedică descărcarea acestuia permițînd astfel descărcarea ionilor de sodiu.

Procesele care au loc în celulele de electroliză cu catod de mercur sînt următoarele:

— *La anod* se descarcă clorul ca și în cazul celulelor cu catod solid:

$$Cl^- \rightarrow 1/2Cl_2 + e^-$$

— *La catod* se descarcă sodiul, cu formarea amalgamului:

$$n\text{Hg} + Na^+ + e^- \rightarrow Na\ n\text{Hg}$$

Pentru obținerea hidroxidului de sodiu, amalgamul este introdus într-o cuvă de dezamalgamare conținînd bucăți de grafit. În contact cu grafitul amalgamul formează o pilă electrică în care grafitul constituie polul pozitiv, iar amalgamul polul negativ.

În cuva de dezamalgamare au loc următoarele procese:

$$Na\ n\text{Hg} - e^- \rightarrow Na^+ + n\text{Hg}$$

$$H^+ + e^- \rightarrow {}^1/_2H_2$$

Ionii Na^+ și OH^- formează hidroxidul de sodiu:

$$Na^+ + OH^- = NaOH$$

Procesul global poate fi scris sub forma:

$$Na_nHg + H_2O = NaOH + {}^1/_2H_2 + nHg$$

Faptul că formarea hidroxidului de sodiu are loc în afara celulei de electroliză permite obținerea unor soluții pure de hidroxid. Prin reglarea corespunzătoare a debitului de apă se pot obține soluții concentrate de hidroxid de sodiu (750 g/l).

Tensiunea de descompunere a clorurii de sodiu în celulele cu catod de mercur este mai mare decît în cazul celulelor cu catod solid, întrucît potențialul de descărcare al sodiului este mai mare decît al hidrogenului:

$$(e^\circ_{Na} = -2{,}71;\ e^\circ_{H_2} = \pm 0{,}00)$$

Determinarea tensiunii de descompunere. Modul de determinare a tensiunii de descompunere a clorurii de sodiu în celulele cu catod de mercur este identic cu cel folosit în cazul celulelor cu catod solid. Întrucît în celulele cu catod de mercur condițiile de lucru (concentrația soluției de clorură de sodiu, temperatura) sînt practic identice cu cele din celulele cu catod solid, valoarea lui e_{Cl_2} este practic aceeași (v. relația 10). Anozii sînt, de asemenea, din grafit și valoarea lui Δe_{Cl_2} este aproximativ aceeași. În ceea ce privește valoarea potențialului de descărcare al ionilor Na^+ aceasta variază cu concentrația sodiului din amalgam. Cu creșterea conținutului de sodiu în amalgam, crește și valoarea potențialului de descărcare a sodiului. Dacă concentrația acestuia depășește 0,15% apare pericolul descărcării hidrogenului.

Dacă se lucrează cu această concentrație de sodiu în amalgam și la o densitate de curent catodică de circa 3 200 A/m², tensiunea de descompunere a sodiului (calculată conform relației 10) este de aproximativ 4,5 V (mai mare decît cu aproape 1 V decît tensiunea de descompunere în cazul celulelor cu catod solid). În consecință, randamentul de tensiune η scade (v. relația 13), crescînd în mod corespunzător energia W_p, consumată pe tona de clor (v. relațiile 12 și 11).

Consumul ridicat de energie și pierderile de mercur constituie principalele dezavantaje ale procedeului cu catod de mercur.

Purificarea soluțiilor de clorură de sodiu. Purificarea saramurii în instalațiile de electroliză cu catod de mercur se aseamănă, în principiu, cu purificarea saramurii în instalațiile cu diafragmă. Intervin totuși o serie de elemente noi, ceea ce face ca operația de purificare să fie ceva mai complexă.

La electroliza cu catod de mercur saramura circulă în circuit închis, descompunîndu-se doar 15—20% din clorura de sodiu. Reînlocuirea se face prin adăugare de sare solidă.

La ieșirea din celule saramura conține 250—260 g/l NaCl și 1,5—2 g/l Cl_2, majoritatea sub formă de hipocloriți și cloriți. Pentru descompunerea acestora saramura se tratează cu o soluție concentrată de acid clorhidric:

$$NaClO + HCl = NaCl + HClO \qquad (17)$$

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O \qquad (18)$$

$$NaClO_3 + 6\,HCl = NaCl + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O \qquad (19)$$

Scanned with OKEN Scanner

Clorul este îndepărtat apoi într-un vas de degazare, sub un vacuum de 500—600 mm Hg. Pentru o declorurare cît mai completă saramura se pulverizează fin într-un turn cu inele Raschig. Clorul degajat este trimis în instalaţia de uscare.

Soluţia declorurată este trimisă într-un vas de dizolvare unde se saturează prin dizolvarea clorurii de sodiu solide. Ionii de calciu şi magneziu proveniţi din sarea brută se îndepărtează cu carbonat, respectiv hidroxid de sodiu ca şi în cazul procedeului cu diafragmă. Îndepărtarea acestora este necesară prin faptul că aceştia se pot descărca la catod formînd amalgamele respective, care prin descompunere impurifică suprafaţa mercurului mărind potenţialul de descărcare al sodiului şi prin aceasta favorizînd descărcarea hidrogenului.

După acidulare cu acid clorhidric, saramura reintră în circuit.

Tipuri de celule de electroliză cu catod de mercur. *Instalaţia de electroliză cu catod de mercur* (fig. 33) se compune din celula de electroliză propriu-zisă *1* şi cuva de dezamalgamare (pila) *2*. Anodul *3* este confecţionat din grafit. Catodul este constituit din stratul de mercur *4* care curge continuu datorită înclinării celulei.

Soluţia saturată de clorură de sodiu este introdusă continuu în celula de electroliză *1*, unde are loc degajarea clorului şi formarea amalgamului de sodiu. Amalgamul se scurge în pila *2* alimentată continuu cu apă purificată, necesară formării soluţiilor de hidroxid de sodiu şi a hidrogenului. Mercurul regenerat este recirculat în celula *1* cu ajutorul pompei *7*.

Soluţia de clorură de sodiu epuizată se declorurează, se reconcentrează prin adăugarea de sare solidă, se purifică şi se reintroduce în celulă.

Cele mai răspîndite tipuri de celule cu catod de mercur sînt c e l u l e l e o r i z o n t a l e. Schema unei astfel de celule este prezentată în figura 34. Cuva metalică *1* este căptuşită cu un strat de beton *2* şi placa antiacidă de sienit *3*. Contactul electric dintre catodul de mercur *4* şi bara catodică *5* se realizează cu ajutorul unor profile metalice *6* a căror înălţime se fixează cu 3 mm mai jos decît suprafaţa căptuşelii, pentru a fi în permanenţă acoperite cu mercur, evitîndu-se astfel degajarea hidrogenului în cazul în care, datorită unei deficienţe în circulaţia mercurului, acestea ar veni în contact cu saramura, devenind astfel catozi.

Ansamblul de anozi de grafit este susţinut de o ramă de oţel *8*, fixată pe şuruburile de reglare *9*. Anozii sînt fixaţi de capacul de cauciuc elastic *10*, ceea ce permite coborîrea sau ridicarea lor prin simpla coborîre sau ridicare a barei metalice *8*.

Legătura anozilor la sursa de curent se realizează cu ajutorul barelor flexibile *11*.

Întreg ansamblul se sprijină pe barele izolatoare *12*.

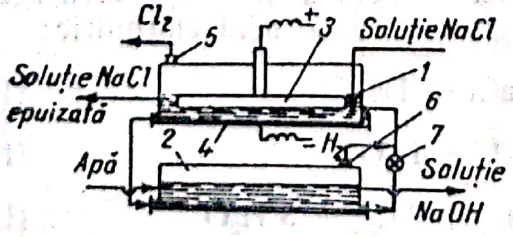


Fig. 33. Instalaţia de electroliză cu catod de mercur:
1 — celulă de electrolîză; *2* — cuvă (pilă) de dezamalgamare; *3* — anod de grafit; *4* — catod de mercur; *5* — conductă de evacuare a clorului; *6* — conductă de evacuare a hidrogenului; *7* — pompă de mercur.

Scanned with OKEN Scanner

Un alt tip de celulă cu catod de mercur este cea v e r t i c a l ă (fig. 35). Pe un tambur rotativ *1* sînt fixate cinci discuri cu diametrul de aproape 2 m, cufundate cu partea inferioară în mercur care constituie catodul. Discurile se rotesc cu o turaţie de circa 7 rot/min. Între discuri sînt montate piesele de distanţare *3*. La partea superioară se află anozii de grafit *4*, aşezaţi în faţa plăcilor.

Amalgamul este trimis spre instalaţia de dezamalgamare prin ştuţul *5*, mercurul regenerat fiind reintrodus în celulă prin ştuţul *6*. Saramura concentrată şi purificată este introdusă prin ştuţul *7*.

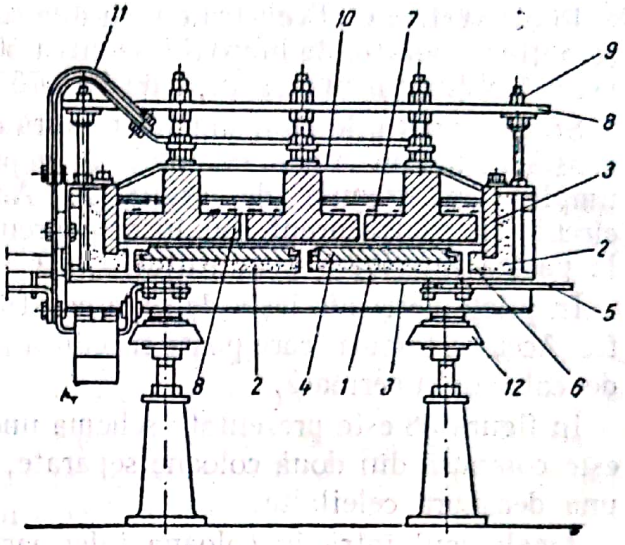


Fig. 34. Schema unei celule orizontale cu catod de mercur:
1 — cuvă metalică; *2* — căptuşeală de beton; *3* — placă antiacidă; *4* — catod de mercur; *5*, *6* — bare catodice de curent; *7* — anozi de grafit; *8* — suport de oţel pentru anozi; *9* — şuruburi de reglare; *10* — capac de cauciuc elastic; *11* — bare flexibile; *12* — bare izolatoare de sprijin.

Celulele verticale, prin faptul că ocupă un spaţiu mai redus, permit montarea unor instalaţii cu capacităţi mari. Cu toate acestea, datorită exploatării mai anevoioase, asemenea tipuri de celule sînt mai puţin răspîndite.

Instalaţii pentru descompunerea amalgamului (*pile*). Pentru descompunerea amalgamului în practică se folosesc p i l e o r i z o n t a l e şi p i l e v e r t i c a l e.

Pilele orizontale (fig. 36) constau dintr-o cuvă de oţel dreptunghiulară *1* neprotejată, sau protejată cu cauciuc. Pe fundul cuvei se află un grătar de grafit *2*, avînd şanţurile paralele cu direcţia de curgere a amalgamului.

Pilele orizontale se montează lîngă celula de electroliză sau sub aceasta, înclinate în direcţia opusă pantei celulei de electroliză. În astfel de pile se poate obţine o soluţie de hidroxid de sodiu de circa 50%.

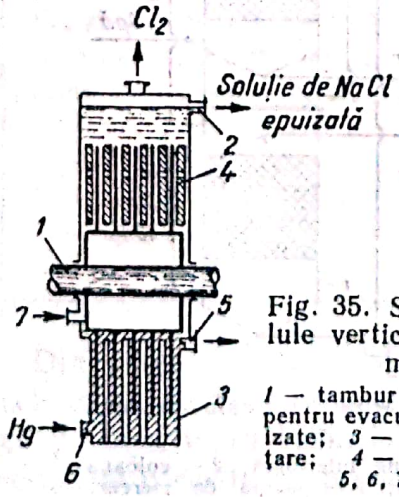


Fig. 35. Schema unei celule verticale cu catod de mercur:
1 — tambur rotativ; *2* — ştuţ pentru evacuarea soluţiei epuizate; *3* — piese de distanţare; *4* — anozi de grafit; *5*, *6*, *7* — ştuţuri.

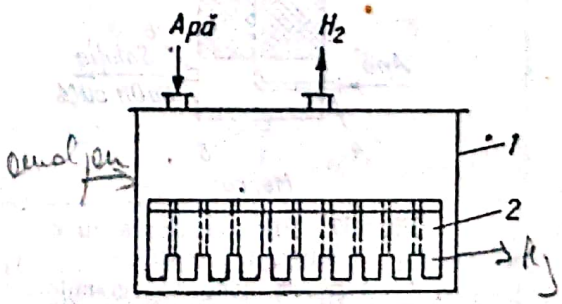


Fig. 36. Pilă orizontală:
1 — cuvă de oţel; *2* — grătar de grafit.

Pilele verticale se construiesc cu una sau două trepte. În pilele cu o treaptă se obține o soluție de hidroxid de circa 50% în timp ce pilele cu două trepte permit obținerea unor soluții de 70—75%.

Schema unei pile cu o singură treaptă este prezentată în figura 37. Aceasta constă dintr-un turn de oțel *1* neprotejat, sau protejat cu cauciuc, umplut cu granule de grafit *2*. Amalgamul introdus prin conducta *3* circulă în contracurent sau în echicurent cu apa. Mercurul este evacuat pe la partea inferioară prin ștuțul *5*, iar soluția de hidroxid prin ștuțul *6*.

În pilele verticale leșia de sodă caustică se impurifică cu particule de grafit. Această impurificare poate fi redusă la minimum prin folosirea unui grafit de calitate superioară.

În figura 38 este prezentată schema unei pile verticale cu două trepte. Pila este compusă din două coloane separate, umplute cu grafit, montate în serie una deasupra celeilalte.

Amalgamul intră în coloana inferioară *1* prin cădere liberă unde circulă în echicurent cu soluția de hidroxid de sodiu 35—40% provenită din coloana superioară *2*. În felul acesta soluția se îmbogățește în hidroxid de sodiu, ajungînd la o concentrație de 70—75%. Pentru a mări viteza de dezamalgamare, coloana *1* este prevăzută cu manta de abur.

Amalgamul care nu s-a descompus este trimis cu ajutorul pompei de mercur *3*, la partea superioară a coloanei *2*, unde circulă în contracurent cu apa purificată, obținîndu-se astfel o soluție de 35—40%. Mercurul regenerat este retrimis în celula de electroliză.

Hidrogenul rezultat în cele două coloane este colectat în coloana superioară *2*, de unde este trimis spre instalația de spălare.

Comparație între celulele cu diafragmă și cele cu catod de mercur. Procedeele de electroliză cu catod solid și catod de mercur prezintă comparativ o serie de avantaje și dezavantaje care se compensează reciproc. Aceste

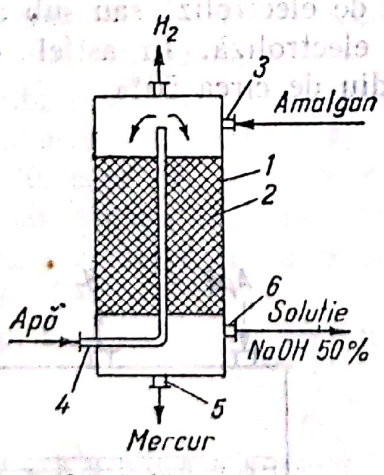


Fig. 37. Pilă verticală cu o singură treaptă;
1 — turn de oțel; *2* — granule de grafit; *2* — conductă de intrare a amalgamului; *4* — șuț de evacuare a mercurului; *6* — șuț de evacuare a soluției de hidroxid de sodiu.

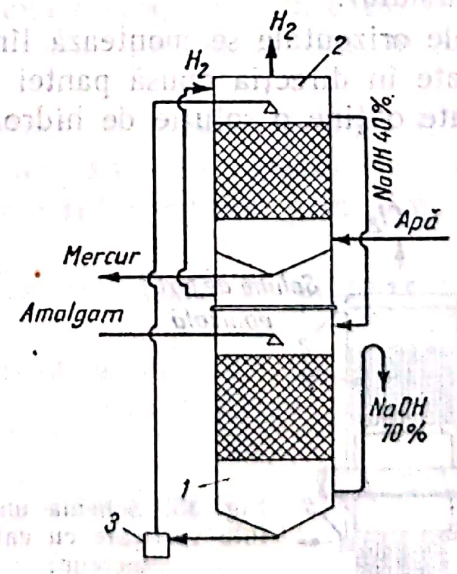


Fig. 38. Pilă verticală cu două trepte:
1 — coloană inferioară; *2* — coloană superioară; *3* — pompă de mercur.

avantaje și dezavantaje pot fi apreciate pe baza datelor din tabela 4. Din analiza sumară a acestor date rezultă că principalul avantaj al celulelor cu catod de mercur constă în obținerea unor soluții concentrate și pure de hidroxid de sodiu, care pot fi folosite direct în diverse industrii (de exemplu în industria fibrelor sintetice). Hidroxidul de sodiu obținut în celulele cu catod solid trebuie în prealabil concentrat și purificat, ceea ce necesită instalații adecvate, respectiv un consum suplimentar de utilități (apă, abur, energie pentru transportul soluțiilor).

Totuși, acest consum suplimentar de utilități este compensat în cea mai mare parte, prin aceea că celulele cu catod de mercur consumă pentru electroliza clorurii de sodiu o energie mai mare decît celulele cu catod solid. De asemenea consumul anozilor de grafit este comparativ mai mare. La aceasta trebuie adăugate și pierderile de mercur, care constituie unul din dezavantajele importante ale procedeului cu catod de mercur.

Tabela 4

Caracteristicile produselor finite și indici tehnici principali ai celulelor cu catod solid și catod de mercur

Indici tehnici	Celule de catod solid	Celule de catod de mercur
Concentrația clorului gazos uscat, %	96—98	96—98
Concentrația hidrogenului gazos uscat, %	99,5—99,9	99,5—99,9
Concentrația hidroxidului de sodiu g/l	120—140	750
Concentrația principalelor impurități din hidroxidul de sodiu, considerat ca produs finit:		
— clorură de sodiu, %	1,0	0,002—0,02
— clorat de sodiu, %	0,05—0,1	lipsă
— sulfat de sodiu, %	0,13—0,2	0,0003—0,002
Sarcina (intensitatea) maximă pe celule, A	50 000	200 000
Tensiunea medie aplicată, V	3,6	4,3
Densitatea de curent catodică, A/m²	600—1 000	3 000—5 000
Consumuri specifice pe 1 t Cl_2;	2 500—3 000	3 400—3 700
Spațiul ocupat, m²/1 000 A	0,3—0,5	0,5—1
Consumuri specifice pe 1 t Cl_2;		
— clorură de sodiu, t	1,75	1,75
— grafit, kg	3,5	4—6
— abur, t	5	1
— apă, m³	120	16
— mercur, kg	—	0,25—0,4

Din datele practice obținute în decursul exploatării celor două tipuri de celule a reieșit că procedeul cu diafragmă fiind ceva mai ieftin este folosit cu predilecție în cazurile în care industriile consumatoare de hidroxid de sodiu nu necesită un produs de calitate superioară. În cazurile în care se cere

Scanned with OKEN Scanner

un hidroxid foarte pur se preferă în general procedeul cu catod de mercur. Așa se explică de ce ponderea acestui procedeu, atît în țara noastră cît și în multe alte țări este în continuă creștere.

c. Electroliza clorurii de sodiu topite

Clorul se poate obține și prin electroliza clorurii de sodiu (sau a altor cloruri alcaline sau alcalino-pămîntoase) în stare topită. Principalul scop al electrolizei topiturilor constă însă în obținerea metalelor respective, clorul fiind un produs secundar.

Electroliza clorurii de sodiu topite decurge conform reacțiilor:

La anod se descarcă clorul:

$$Cl^- \rightarrow {}^1/_2Cl + e^-$$

La catod se descarcă sodiul metalic în stare topită:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

Clorura de sodiu nemaifiind în soluție, procesele secundare datorită ionilor H^+ și OH^- nu mai sînt posibile.

Instalația de electroliză a clorurii de sodiu topite (fig. 39) se compune dintr-o cuvă metalică, în interiorul căreia se află catozii de fier *2* și anodul de grafit *3*. Clorul este cules sub clopotul *4*, de unde este evacuat spre utilizare. Sodiul topit este colectat în vasul *5*. Electrozii sînt protejați de sita de fier *6*.

Electroliza clorurilor metalelor alcaline în stare topită, s-a lovit multă vreme de neajunsul că metalul format se dizolvă în topitură, făcînd după scurtă vreme electroliza imposibilă. Acest lucru se evită prin menținerea temperaturii băii de electroliză cît mai scăzută, ceea ce se realizează prin adăugare de săruri cu același cation sau anion, care coboară punctul de topire al electrolitului propriu-zis. Astfel, prin adăugare de clorură de calciu în clorură de sodiu se poate coborî punctul de topire a amestecului la circa 600°C.

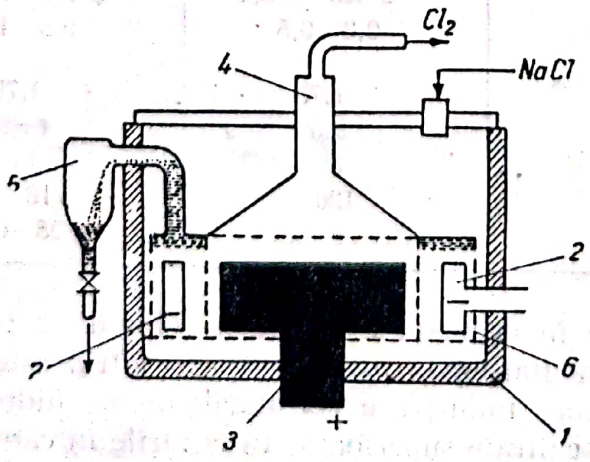


Fig. 39. Instalația de electroliză a clorurii de sodiu topite:
1 — cuvă metalică; *2* — catozi de fier; *3* — anod de grafit; *4* — clopot; *5* — vas pentru sodiu topit; *6* — sită de fier.

Scanned with OKEN Scanner

d. Electroliza soluţiilor de acid clorhidric

Clorul se obţine în cantităţi din ce în ce mai mari prin electroliza soluţiilor de acid clorhidric care rezultă ca deşeu în procesele de clorurare ale diverselor substanţe organice, conform reacţiei generale:

$$R—CH_3 + Cl_2 \rightarrow R—CH_2Cl + HCl \qquad (20)$$

Se observă că din întreaga cantitate de clor consumată în procesul de clorurare, o jumătate se pierde sub formă de acid clorhidric, care nu-şi găseşte utilizări datorită faptului că este impurificat cu clor şi substanţe organice.

Procesul de electroliză a soluţiilor de acid clorhidric decurge conform schemei:

La anod se descarcă clorul:

$$Cl^- \rightarrow {}^1/_2Cl_2 + e^-$$

La catod se descarcă hidrogenul:

$$H^+ + e^- \rightarrow {}^1/_2\ H_2$$

Electroliza are loc în celule prevăzute cu electrozi de grafit bipolari. Diafragmele celulei sînt impregnate cu policlorură de vinil, rezistentă la acţiunea corosivă a acidului clorhidric. Diafragmele sînt dispuse sub formă de filtru-presă avînd aproximativ 40 rame.

Schema unei instalaţii de electroliză a acidului clorhidric este prezentată în figura 40. Acidul clorhidric gazos, provenit din procesele de clorurare este absorbit în turnul *1*, stropit cu soluţia epuizată de acid clorhidric (circa 18%) provenită din celula de electroliză *4*. Soluţia rezultată, conţinînd 32—33% acid clorhidric, este colectată în rezervorul *2*, de unde este trimisă în vasul de presiune *3*, iar de aici în electrolizorul *4*. Clorul şi hidrogenul rezultaţi din electroliză se spală în turnurile *6* şi *7* stropite cu apă, în scopul reţinerii acidului clorhidric antrenat cu gazele. Apele de spălare sînt colectate în rezervorul *5* împreună cu soluţia epuizată de acid clorhidric care iese din celula de electroliză, de unde sînt trimise pentru stropirea turnului *1*.

Tensiunea de descompunere a acidului clorhidric este mai mică decît cea necesară descompunerii clorurii de sodiu. În consecinţă tensiunea de alimentare este de numai 2—2,5 V, consumul de energie atingînd cel mult 2 000 kWh/t Cl_2. Capacitatea instalaţiilor nu este însă prea mare, ajungînd la 7 000 A/celulă.

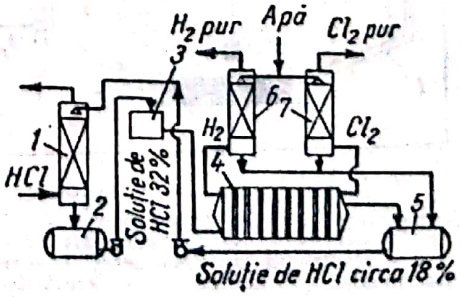


Fig. 40. Schema instalaţiei de electroliză a acidului clorhidric:
1 — turn de absorbţie; *2* — rezervor; *3* — vas de presiune; *4* — celulă de electroliză; *5* — rezervor colector; *6*, *7* — turnuri de spălare.

Pentru a micşora şi mai mult energia consumată pentru electroliza acidului clorhidric a fost experimentat cu rezultate promiţătoare, un procedeu indirect, şi anume: acidul clorhidric este folosit în prealabil pentru obţinerea unor cloruri metalice ($CuCl_2$, $NiCl_2$ etc.) din diverse materii prime. Clorurile sînt supuse apoi electrolizei. Folosindu-se cloruri cu tensiune de descompunere mai mică decît a acidului clorhidric rezultă o economie corespunzătoare de energie.

e. Alimentarea cu energie electrică a celulelor de electroliză

Pentru alimentarea celulelor de electroliză cu energie electrică se folosesc fie redresoare termoionice, fie redresoare uscate, scopul acestora fiind redresarea curentului alternativ în curent continuu.

Montarea celulelor de electroliză în circuitul unui redresor termoionic este arătată în figura 41. Redresorul termoionic constă dintr-o cuvă metalică *1*, prevăzută cu o manta de răcire *2*. În interiorul acesteia se află doi anozi principali *3*, confecţionaţi din grafit, doi anozi secundari *4*, catodul de mercur *5* şi electrodul (anodul) de aprindere *6*. Acesta este suspendat la o înălţime foarte mică deasupra catodului de mercur, cu ajutorul unui resort *7*. La capătul superior firul de care este suspendat anodul de aprindere, este prevăzut cu o bară de fier moale *8*, care poate culisa prin interiorul unei bobine *9*. Celula de electroliză *10* este montată în circuitul principal al redresorului, alimentat de la transformatorul principal T_1.

Pentru buna funcţionare a redresorului, în interiorul acestuia trebuie menţinut un vid de circa 10^{-4} mmHg, ceea ce se realizează cu ajutorul unei pompe de vid.

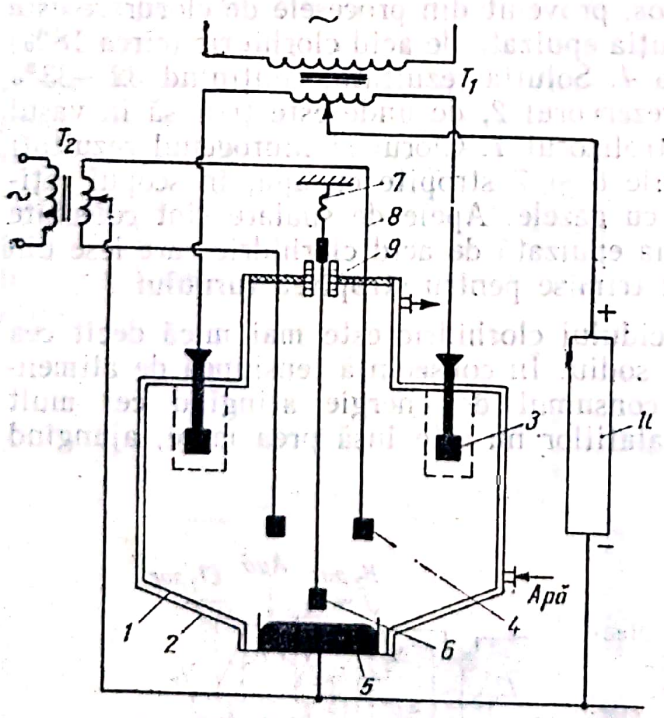


Fig. 41. Redresor termoionic:
1 — cuvă metalică; *2* — manta de răcire; *3* — anozi principali de grafit; *4* — anozi secundari; *5* — catod de mercur; *6* — electrodul de aprindere; *7* — resort; *8* — bară de fier moale; *9* — bobină; *10* — celulă de electroliză.

Amorsarea redresorului termoionic se face astfel: se pune redresorul sub tensiune, atît de la transformatorul T_1 (circuitul principal) cît şi de la transformatorul T_2 (circuitul secundar) şi se alimentează cu curent bobina *9*. Cîmpul magnetic care apare în bobină atrage bara de fier moale *8*, anodul de aprindere *6* scufundîndu-se astfel în mercur. Prin întreruperea curentului în bobina *9*, cîmpul magnetic dispare şi astfel anodul de aprindere *6* este tras brusc din mercur de către resortul *7*, producîndu-se o scînteie urmată de emisia termoionică.

Datorită existenţei a doi anozi este posibilă redresarea ambelor alternanţe ale curentului. În momentul în care unul dintre anozi este polarizat pozi-

Scanned with OKEN Scanner

tiv, celălalt este polarizat negativ. Curentul va circula numai de la catod la anodul pozitiv. În alternanța următoare, polaritățile anozilor se inversează, curentul circulînd de la catod spre celălalt anod ș.a.m.d. În felul acesta polaritatea la electrozii celulei de electroliză nu variază (v. fig. 41).

Anozii secundari au rolul de a ușura deplasarea electronilor de la catod la anozii principali.

Curentul anodic al redresorului poate fi reglat cu ajutorul unei grile așezate între catod și anod (nefigurată), prin varierea negativării grilei.

Redresoarele de acest tip prezintă avantajul că pot fi construite pentru puteri mari (pînă la 10 000 kW).

Redresoarele uscate sînt construite dintr-o placă metalică pe care se aplică un strat subțire de material semiconductor (de obicei seleniu sau siliciu) (fig. 42). Cînd placa metalică este polarizată negativ, iar stratul de semiconductor este polarizat pozitiv, curentul circulă de la placă spre stratul de semiconductor, datorită electronilor de conducție ai metalului. La inversarea polarității, curentul electric practic nu mai circulă, datorită numărului foarte mic de electroni de conducție existenți în semiconductor, ceea ce face ca o semiperioadă a curentului să fie blocată.

Pentru a se permite redresarea întregii perioade, redresoarele se montează în punte (fig. 43). Se poate ușor constata că prin acest montaj se asigură alimentarea continuă a celulei de electroliză cu un curent de aceeași polaritate.

Redresoarele uscate sînt de putere mai mică în comparație cu cele termoionice. Prin montarea în paralel a unor astfel de redresoare se pot obține puteri suficient de mari pentru alimentarea unor celule de electroliză de capacitate mare.

f. Uscarea clorului

La ieșirea din instalația de electroliză clorul este saturat cu vapori de apă.

Cantitatea de vapori antrenată este cu atît mai mare cu cît temperatura clorului este mai mare, putînd fi calculată cu ajutorul relației:

$$x = \frac{M_{H_2O}}{M_{Cl_2}} \frac{p'}{P - p'}, \qquad (21)$$

în care: x reprezintă kg vapori apă/kg clor uscat;

M_{H_2O} și M_{Cl_2} sînt masele moleculare ale apei și clorului;

p' — presiunea de saturație a apei;

P — presiunea totală.

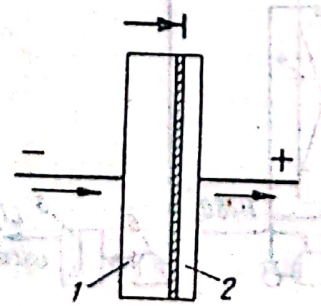


Fig. 42. Redresor uscat:
1 — placă metalică;
2 — strat de semiconductor.

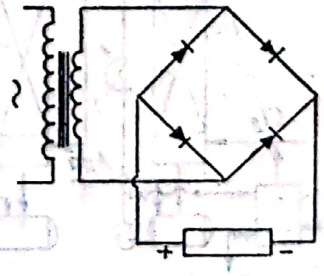


Fig. 43. Schema montării în punte a redresoarelor uscate.

Scanned with OKEN Scanner

ntrucît valoarea lui p' creşte cu creşterea temperaturii, rezultă că şi valoarea lui x va creşte în mod corespunzător. La temperatura cu care clorul gazos părăseşte instalaţia de electroliză (70—75°C) cantitatea de vapori de apă ajunge la aproape 100 g/kg clor.

Clorul umed este foarte reactiv, atacînd puternic metalele. Clorul uscat nu atacă oţelul, putînd fi uşor transportat pe conducte şi depozitat.

Uscarea clorului se face în turnuri speciale, legate în serie, stropite cu acid sulfuric concentrat.

Schema instalaţiei de uscare este prezentată în figura 44. Clorul aspirat de compresorul rotativ cu inel de acid sulfuric *5*, trece succesiv prin turnul de spălare *1* stropit cu apă şi turnurile *2*, *3* şi *4* stropite cu acid sulfuric. După separatorul de picături *6*, în care se separă acidul sulfuric antrenat, clorul este trimis spre instalaţia de lichefiere.

Pentru a reduce la minimum cantitatea de vapori de apă antrenată de clorul care părăseşte turnul de spălare *1*, apa de spălare este răcită, la circa 10°C, în răcitorul *7*. O răcire mai puternică nu este posibilă, întrucît sub 10°C clorul formează hidraţi cristalini care pot înfunda conductele.

Ultimul turn de uscare *4* este stropit cu un acid sulfuric de 90—93%. Concentraţia acestuia descreşte spre turnul *2*, din care se evacuează continuu acidul sulfuric epuizat de 70%. Acest acid este trimis la concentrare, după care este reintrodus în circuit.

Apa care se scurge din turnul de spălare *1* conţine clor. Eliminarea acestuia se face cu ajutorul aburului, în vasul de degazare *8*.

La ieşirea din instalaţia de uscare umiditatea clorului trebuie să fie de maximum 0,05%.

g. Lichefierea clorului

Clorul se depozitează şi se transportă în stare lichidă. Lichefierea este necesară, de asemenea, atunci cînd se cere un produs de puritate mare.

Clorul produs în celulele de electroliză conţine 96—98% Cl_2, restul fiind constituit din hidrogen, bioxid de carbon, vapori de apă. Gazele care impurifică clorul se elimină continuu în timpul lichefierii clorului. Odată cu aceste gaze se pierde şi clor gazos, cu atît mai mult cu cît procentul de impurităţi este mai mare. Acest clor rezidual are utilizări limitate.

Condiţiile de lichefiere a clorului pot fi stabilite cu ajutorul diagramei din figura 45 reprezentînd variaţia presiunii de vapori a clorului lichid funcţie de temperatură. De exemplu, pentru lichefierea clorului gazos pur (100%)

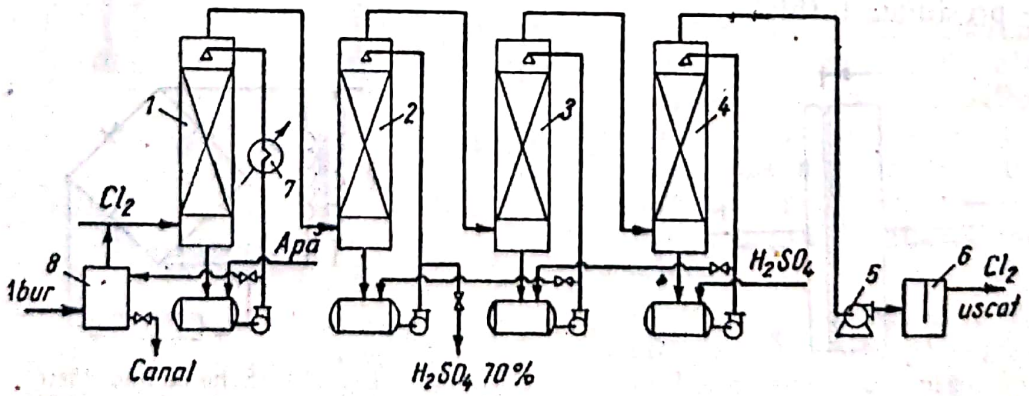


Fig. 44. Schema instalaţiei de uscare a clorului:
1 — turn de spălare cu apă; *2*, *3*, *4* — turnuri de spălare cu acid sulfuric; *5* — compresor rotativ cu inel; *6* — separator de picături; *7* — răcitor pentru apă; *8* — vas de degazare.

Scanned with OKEN Scanner

la temperatura de 30°C este necesară comprimarea clorului la o presiune de cel puțin 8,75 at. Dacă concentrația clorului gazos este de 96%, presiunea de lichefiere trebuie să fie în acest caz de cel puțin 8,75/0,96 = 9,12 at. Cu cît temperatura la care se realizează lichefierea este mai scăzută, cu atît presiunea necesară lichefierii este mai mică.

Din cele arătate mai sus rezultă că pentru lichefierea clorului pot fi utilizate trei categorii de procedee, și anume: comprimarea clorului fără a folosi răcirea, răcirea înaintată a clorului fără comprimare și procedeul combinat (folosirea concomitentă a comprimării și răcirii moderate).

Comprimarea fără răcire se folosește foarte rar, datorită corosivității mari a clorului și toxicității acestuia. Dacă, de exemplu, temperatura clorului, în instalația de lichefiere ar ajunge la 40°C atunci presiunea minimă necesară pentru lichefierea clorului de 96% puritate ar fi conform diagramei din figura 45, de 11,7/0,96 = 12,2 at. La această presiune instalația s-ar uza relativ repede, pierderile de clor ar crește, făcînd atmosfera din jurul instalației insuportabilă. Totodată instalațiile metalice din apropiere s-ar coroda treptat.

Răcirea fără comprimare se folosește de asemenea rar, datorită costului ridicat al instalațiilor frigorifice. Procedeul răcirii avansate se aplică în special, atunci cînd clorul este puternic impurificat mai ales cu hidrogen și cînd se urmărește obținerea unui grad de lichefiere mare (99—99,5%).

Procedeul combinat s-a dovedit a fi cel mai avantajos din punct de vedere economic și tehnic, întrucît folosește un mijloc de răcire ieftin, și anume vaporizarea amoniacului, putîndu-se obține în felul acesta temperaturi sub —10°C. La temperatura de —10°C ar fi necesară, conform diagramei din figura 45, o presiune minimă de 2,62/0,96 = 2,75 at. Practic, pentru a mări randamentul de lichefiere se folosesc presiuni ceva mai mari (3—4 at). La asemenea presiuni uzura compresoarelor este relativ redusă.

În figura 46 este prezentată schema unei instalații de lichefiere care folosește procedeul mixt. Clorul uscat este purificat, în separatorul de picături *2*, de uleiul antrenat din compresorul *1* și introdus în serpentinele răcitorului *3*, unde are loc lichefierea acestuia. Răcirea se realizează prin vaporizarea, în spațiul răcitorului *3*, a amoniacului lichid, comprimat cu ajutorul compresorului *5*. Amoniacul gazos rezultat prin vaporizare poate fi lichefiat și refolosit.

Clorul lichid este depozitat în montejusul *4*, de unde se evacuează cu ajutorul aerului comprimat.

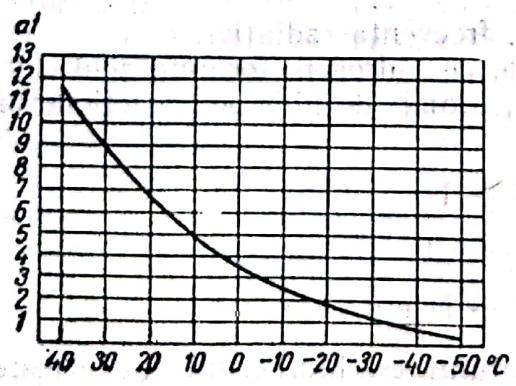


Fig. 45. Variația presiunii de vapori a clorului lichid în funcție de temperatură.

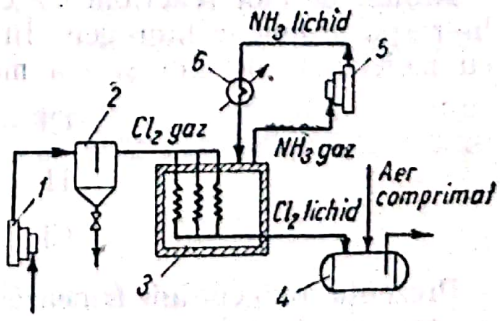


Fig. 46. Schema unei instalații de lichefiere a clorului:

1 — compresor; *2* — separator de picături; *3* — răcitor cu serpentine; *4* — montejus; *5* — compresor de amoniac; *6* — răcitor.

Scanned with OKEN Scanner

B. UTILIZĂRILE PRINCIPALE ALE CLORULUI

1. FABRICAREA ACIDULUI CLORHIDRIC

Acidul clorhidric se obține industrial prin următoarele procedee mai importante:

— reacția dintre clorura de sodiu și acidul sulfuric concentrat, la temperaturi relativ mari (450—500°C);
— sinteza directă din elemente.

Primul procedeu a fost descris mai înainte. Acesta este folosit în special pentru obținerea sulfatului de sodiu. Acidul clorhidric gazos, care rezultă din reacție, are o concentrație relativ mică (30—40%) și conține o serie de impurități ca arsen, fier etc. Prin absorbția acestuia în apă rezultă un acid relativ diluat (28—30%) și impur. De aceea ponderea acestui procedeu este în scădere.

Cel de-al doilea procedeu permite obținerea unui acid concentrat și pur, fiind în consecință, principalul procedeu de obținere a acidului clorhidric.

Formarea acidului clorhidric din elemente constă din următoarele faze:
— sinteza propriu-zisă;
— absorbția în apă a acidului clorhidric gazos.

a. Sinteza acidului clorhidric din elemente

Sinteza acidului clorhidric din elemente are loc conform reacției:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl \qquad (22)$$

Reacția este puternic exotermă. Prin arderea, în condiții adiabatice, a unui amestec stoechiometric de hidrogen și clor, rezultă o temperatură de aproape 2 500°C. Datorită disocierii parțiale a acidului clorhidric și transferului termic, temperatura scade, în condiții industriale de lucru, la 800—1 200°C.

Formarea acidului clorhidric din elemente este un proces fotochimic, reacția desfășurîndu-se în lanț, conform schemei:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl,$$

în care h este constanta lui Planck, iar ν, frecvența radiației.

Atomii de clor reacționează cu moleculele de hidrogen, formînd acid clorhidric și atomi de hidrogen. În continuare, atomii de hidrogen reacționează cu moleculele de clor și așa mai departe.

$$Cl + H_2 = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$Cl + H_2 = HCl + H \text{ etc.}$$

Prezența oxigenului frînează reacția clorului cu hidrogenul, ca urmare a ruperii lanțului în urma combinării oxigenului cu hidrogenul.

Viteza de formare a acidului clorhidric din elemente crește în prezența catalizatorilor, cum sînt cărbunele de lemn, platina spongioasă, cuarțul. Clorul și hidrogenul complet uscați nu reacționează.

Scanned with OKEN Scanner

Sinteza acidului clorhidric din elemente se realizează în reactoare speciale, denumite frecvent *sobe de sinteză*. Acestea se confecţionează din cuarţ, materiale ceramice sau oţel.

Soba de cuarţ (fig. 47, *a*) se compune din mai multe tuburi de cuarţ *1* cu mufă care se introduc unul în altul prevăzute cu izolaţia *2*. Numărul de tuburi este variabil, în funcţie de capacitatea sobei.

La partea inferioară a sobei este montat arzătorul *3*, compus din două tuburi de cuarţ concentrice, unul pentru admisia hidrogenului, celălalt pentru admisia clorului. Vizorul *4*, montat în dreptul arzătorului este utilizat şi pentru aprinderea hidrogenului la punerea în funcţiune a instalaţiei. Soba este acoperită cu o placă de azbest uşor detaşabilă, permiţînd evacuarea rapidă a gazelor în caz de explozie.

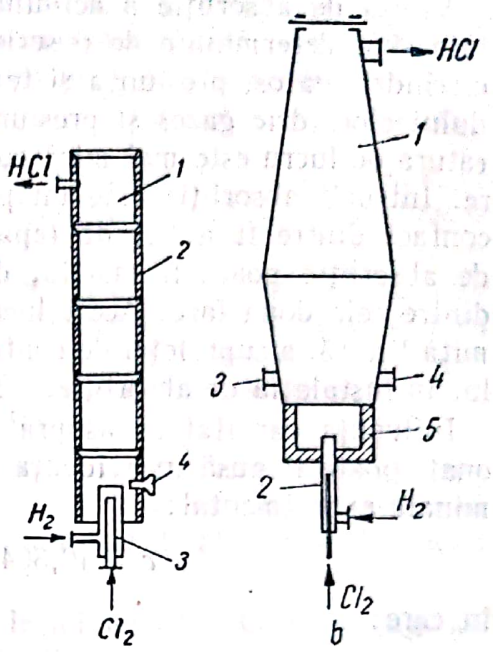


Fig. 47. Reactor pentru sinteza acidului clorhidric:
a — din cuarţ; *b* — din oţel; *1* — reactor; *2* — arzător; *3*, *4* — racorduri; *5* — baza reactorului.

Acidul clorhidric avînd o concentraţie de 85—90% este evacuat prin conducta laterală a tronsonului superior, sub un vid uşor.

Sobele de cuarţ au productivităţi relativ mici datorită transferului termic scăzut care nu permite o evacuare suficient de rapidă a căldurii de reacţie. Acest inconvenient a fost înlăturat prin adoptarea unor sobe de oţel cu profil tronconic care favorizează eliminarea rapidă a căldurii, gazele părăsind instalaţia de sinteză la circa 400° C.

În figura 47, *b* este prezentată schema unui reductor de oţel cu profil biconic, astfel ales încît să se apropie cît mai mult de profilul flăcării. În felul acesta se asigură o încărcare termică mai uniformă de-a lungul reactorului, respectiv un debit volumetric al reactanţilor de 1,3—1,5 ori mai mare decît în cazul reactoarelor cu profil cilindric.

Amestecul de hidrogen şi clor intră în reactor la o presiune de circa 80 mm Hg. Datorită transferului termic intens, căldura de reacţie este cedată în exterior, astfel încît temperatura gazelor care părăsesc reactorul nu depăşeşte 250—300°C. Concentraţia acidului clorhidric din gaze trebuie să fie de minimum 80% pentru a asigura obţinerea unor soluţii concentrate de acid clorhidric (32—36%).

Deşi durata de lucru a sobelor de oţel este de numai 8—22 luni, folosirea lor este din ce în ce mai frecventă, datorită simplităţii construcţiei, a costului scăzut şi a productivităţii relativ mari.

b. Absorbţia acidului clorhidric în apă

Acidul clorhidric este folosit în special sub formă de soluţii. În acest scop, acidul clorhidric gazos se absoarbe în apă, obţinîndu-se soluţii de diverse concentraţii, variind între 26 şi 36%, în funcţie de condiţiile de lucru.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de absorbție a acidului clorhidric și concentrația soluțiilor rezultate sînd determinate de o serie de factori, cum sînt concentrația acidului clorhidric gazos, presiunea și temperatura de lucru. Cu cît concentrația acidului clorhidric gazos și presiunea de lucru sînt mai mari și cu cît temperatura de lucru este mai mică cu atît randamentul de absorbție este mai mare. Întrucît absorbția este un proces eterogen care decurge la suprafața de contact dintre faza lichidă (apa) și faza gazoasă (acidul clorhidric), viteza de absorbție poate fi mărită, de asemenea, prin intensificarea contactului dintre cele două faze. Acest lucru se realizează prin mărirea pînă la o anumită limită, a suprafeței de contact, a debitului de stropire și a vitezei gazului în instalația de absorbție.

Influența cantitativă asupra procesului de absorbție a factorilor menționați poate fi pusă în evidență cu ajutorul următoarei relații simple, determinate experimental:

$$c = (0{,}3040 - 0{,}0016t)p^{0{,}15}, \qquad (23)$$

în care:

c reprezintă concentrația soluției de acid clorhidric în g HCl/g H_2O;

t — temperatura la care are loc absorbția, în °C;

p — presiunea parțială a acidului clorhidric din gaze, în mm Hg.

Relația 23 a fost prezentată grafic în figura 48, pentru două temperaturi, și anume 30°C (curba *1*) și 60°C (curba *2*). Cu ajutorul acestei diagrame se poate pune în evidență influența favorabilă pe care o au asupra absorbției micșorarea temperaturii de lucru și mărirea concentrației, respectiv a presiunii parțiale a acidului clorhidric gazos.

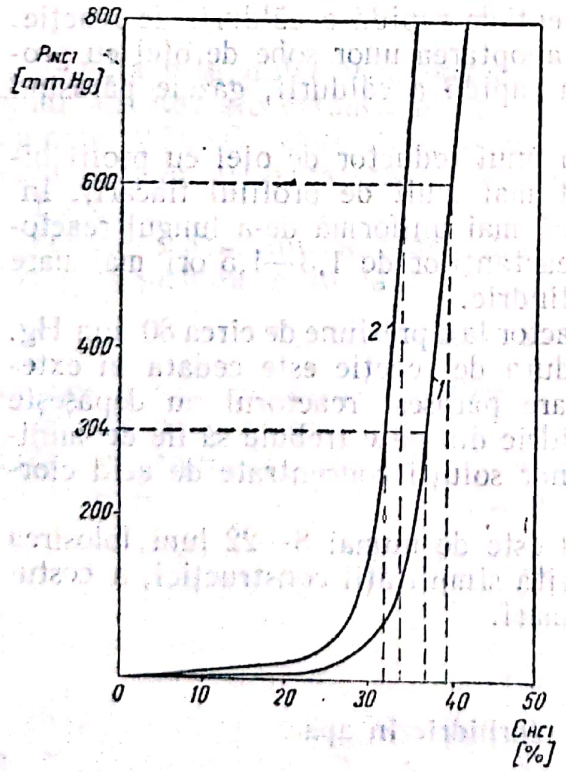


Fig. 48. Variația presiunii de vapori a acidului clorhidric funcție de concentrația soluției:
1 — la temperatura de 30°C; *2* — la 60°C.

Se presupune că absorbția acidului clorhidric a cărui concentrație în gaze este de 40% decurge în următoarele condiții de lucru: temperatura 60°C, presiunea totală 760 mm Hg.

Presiunea parțială a acidului clorhidric gazos p_{HCl} este egală în acest caz cu $\frac{40}{100}760 = 304$ mm Hg. Din diagrama din figura 48 se vede că la această presiune parțială a acidului clorhidric și la temperatura de 60°C se poate obține o soluție de acid clorhidric avînd concentrația de cel mult 32% (concentrația de echilibru).

Mărirea concentrației soluției se poate obține prin micșorarea temperaturii de lucru. Într-adevăr, conducînd absorbția la 30°C se poate obține, la aceeași presiune parțială a acidului clorhidric, o soluție avînd concentrația de echilibru egală cu 37%.

Scanned with OKEN Scanner

O mărire a concentrației soluției se poate realiza și prin mărirea presiunii totale de lucru, respectiv a presiunii parțiale a acidului clorhidric. Mărind, de exemplu, presiunea totală de la 760 la 1 500 mm Hg, presiunea parțială a acidului clorhidric devine egală cu $\frac{40}{100}$ 1 500 = 600 mm Hg. În cazul în care absorbția are loc la 60°C concentrația crește, prin mărirea presiunii, de la 32% la 33,4%, iar în cazul absorbției la 30°C, concentrația crește de la 37% la 38,5%.

Din diagrama din figura 48 se vede de asemenea că pentru obținerea unor soluții concentrate (peste 32%) sînt necesare presiuni parțiale relativ mari ale acidului clorhidric. Așa se explică de ce în practică se obțin, în majoritatea cazurilor, soluții de 30—34% HCl. În cazuri speciale se pot obține și soluții mai concentrate (pînă la 38 și chiar 40% HCl).

Pentru absorbția acidului clorhidric gazos se folosesc aparate de construcție specială, care să permită realizarea unei suprafețe de contact cît mai mari între gaz și lichid. Mai utilizate sînt instalațiile de absorbție din cuarț și în special cele din grafit.

În figura 49 este prezentată schema instalației de absorbție cu absorbitoare de cuarț. Acidul clorhidric trece mai întîi prin serpentinele de răcire *1* stropite cu apă, unde are loc condensarea vaporilor de apă conținuți în gaze. Condensatul în care s-a absorbit și puțin acid clorhidric este evacuat continuu din răcitoare prin racordul *2*. Acidul clorhidric gazos rece circulă în continuare prin serpentinele de absorbție *3*, în contracurent cu apa. Întrucît în procesul absorbției se degajă căldură, serpentinele de absorbție sînt răcite de asemenea cu apă.

Absorbția finală a acidului clorhidric are loc în turnul *4* umplut cu inele Raschig ceramice. Înainte de a fi evacuate în atmosferă, gazele trec prin turnul de absorbție *5* stropit cu lapte de var, unde sînt reținute ultimele cantități de acid clorhidric.

Soluția, conținînd 32—34% acid clorhidric este evacuată continuu prin racordul *7* și trimisă în rezervorul de depozitare.

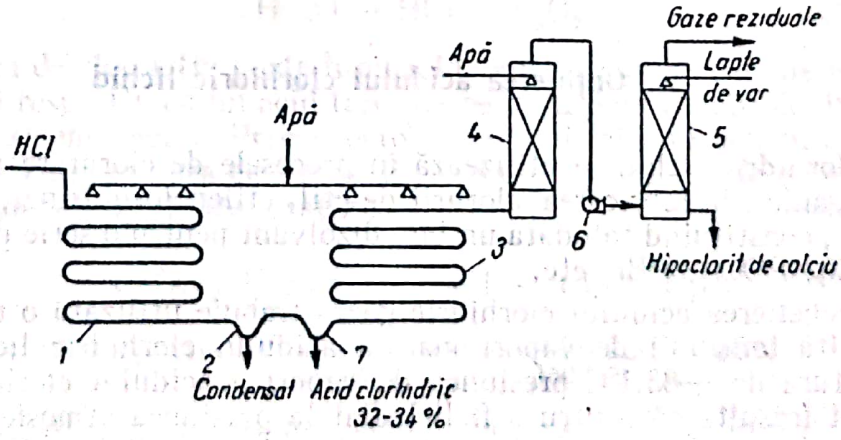


Fig. 49. Schema instalației de absorbție a acidului clorhidric în absorbitoare de cuarț:

1 — serpentine de răcire; *2* — țuț de condens; *3* — serpentine de absorbție; *4* — turn de absorbție finală a acidului clorhidric; *5* — turn de absorbție; *6* — pompă; *7* — țuț pentru evacuarea soluției de acid clorhidric.

Scanned with OKEN Scanner

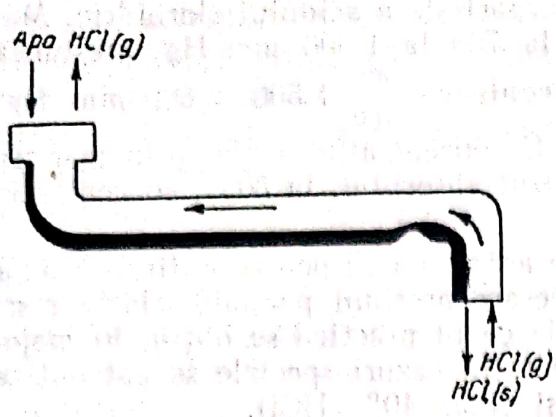


Fig. 50. Element de cuarț pentru absorbția acidului clorhidric.

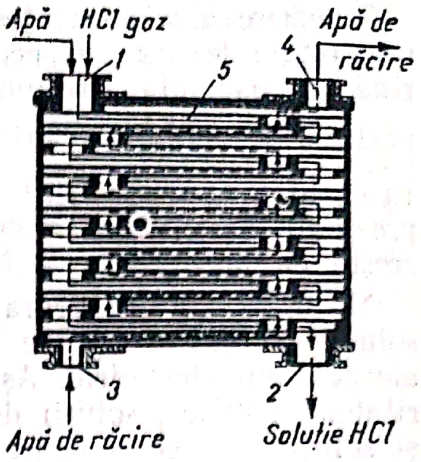


Fig. 51. Instalație de absorbție din grafit folosit pentru absorbția acidului clorhidric:

1 — ștuț pentru intrarea gazelor și a apei pentru absorbție; *2* — ștuț pentru ieșirea soluției de acid clorhidric; *3* — ștuț pentru admisia apei de răcire; *4* — ștuț pentru evacuarea apei de răcire; *5* — absorbitoare de grafit.

În figura 50 este prezentat modul de circulație a acidului clorhidric și a apei într-un element de absorbție.

În practică se folosesc curent absorbitoare din grafit impregnat cu rășini sintetice (fig. 51). Aparatul de absorbție este format dintr-o serie de camere plane, dispuse pe verticală.

Gazele conținînd acid clorhidric, împreună cu apa de absorbție intră prin racordul *1*, soluția de acid clorhidric fiind evacuată prin racordul *2*. Apa de răcire circulă în contracurent cu soluția.

Aparatele de acest tip au o productivitate ridicată. Astfel un răcitor cu dimensiunile 1,7/0,5/1,4 m produce 15 t acid clorhidric de 32% pe zi.

Soluțiile de acid clorhidric sînt foarte corosive. Depozitarea acestora se face fie în vase de gresie de 1 000—2 000 l, fie în rezervoare metalice cauciucate, de 20—100 m^3.

c. Obținerea acidului clorhidric lichid

Acidul clorhidric lichid se utilizează în procesele de clorurare a diferiților compuși organici, la fabricarea clorurii de etil, etilenclorhidrinei, camforului sintetic etc., constituind totodată un bun dizolvant pentru o serie de substanțe $SnCl_2$, $PbCl_2$, $POCl_3$, PBr_3 etc.

Pentru lichefierea acidului clorhidric gazos trebuie utilizată o răcire avansată, datorită tensiunii de vapori mari a acidului clorhidric lichid. Astfel la temperatura de —83,1°C presiunea de vapori a acidului clorhidric lichid este de 1 at (rezultă că pentru a fi lichefiat la presiunea atmosferică, acidul clorhidric gazos pur trebuie răcit pînă la cel puțin —83,1°C).

În figura 52 este prezentată schema de fabricare a acidului clorhidric lichid. Acidul clorhidric gazos este răcit în răcitorul de cuarț *1*, în scopul condensării vaporilor de apă din gaze. Condensatul se scurge în separatorul *2*, de unde se

Scanned with OKEN Scanner

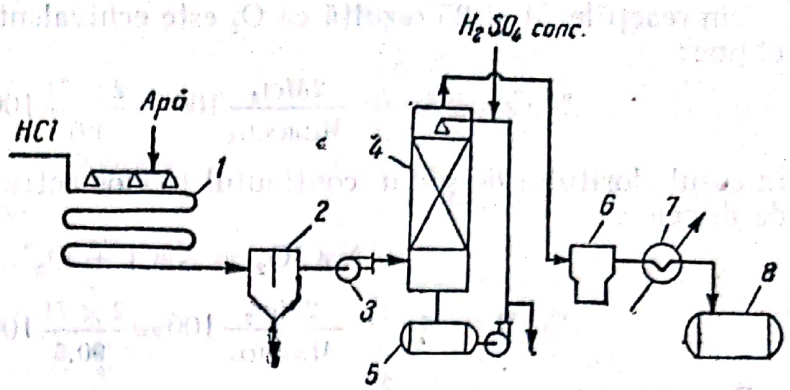


Fig. 52. Schema instalației de fabricare a acidului clorhidric lichid:
1 — răcitor de cuarț; *2* — separator de condens; *3* — suflantă; *4* — turn de uscare; *5* — rezervor pentru acid sulfuric; *6* — compresor; *7* — răcitor; *8* — rezervor colector.

e vacuează continuu. Acidul clorhidric gazos este trimis apoi cu ajutorul suflantei *3* în turnul de uscare *4* stropit cu acid sulfuric concentrat. Gazul uscat este comprimat apoi la 60 at în compresorul *6*, de unde trece la lichefiere în răcitorul *7*. Acidul clorhidric lichid se colectează în rezervorul *8*, de unde se încarcă în tuburi de oțel rezistente la presiune.

Puritatea acidului clorhidric lichid este de aproximativ 99,9%.

2. FABRICAREA COMPUȘILOR CLORULUI CU OXIGENUL

Compușii clorului cu oxigenul se folosesc în special ca agenți de albire în industria textilă, datorită acțiunii oxidante a acestora.

Diferiții compuși ai clorului cu oxigenul prezintă anumite particularități care le conferă utilizări speciale. Astfel, clorura de var este folosită la fabricarea cloroformului și cloropicrinei. Hipocloritul de calciu este folosit cu rezultate bune ca sterilizant în industria produselor alimentare (conserve, grăsimi, uleiuri) și ca antiseptic în medicina umană și veterinară. Cloritul de sodiu, datorită stabilității mai ridicate este folosit la albirea țesăturilor de tip nailon sau relon, care nu pot fi albite în condiții satisfăcătoare cu alți compuși.

Eficiența compușilor clorului cu oxigenul se apreciază, în general, după cantitatea de clor activ. Prin clor activ se înțelege clorul liber, capabil să genereze oxigen, conform reacțiilor:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl \qquad (24)$$

$$HClO \rightarrow HCl + {}^1/_2O_2 \qquad (25)$$

Cantitatea de clor activ poate fi pusă în evidență, după caz, fie prin tratarea compusului respectiv cu un acid tare, fie pe baza unor reacții de disociere care generează oxigenul activ. Prima metodă poate fi folosită pentru determinarea clorului activ din clorura de var și din hipocloriți, iar cea de a doua, în cazul cloriților, cloraților și percloraților.

Exemple:

$$CaOCl_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O \qquad (26)$$

$$\%\ Cl_2\ \text{activ} = \frac{M_{Cl_2}}{M_{CaOCl_2}}\,100 = \frac{71}{180}\,100 = 56\%,$$

în care M_{Cl_2} M_{CaOCl_2} reprezintă masa moleculară a clorului și respectiv a clorurii de var.

$$Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,HOCl + 3\,H_2O \qquad (27)$$

$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2 \qquad (28)$$

Din reacţiile 24 şi 25 rezultă că O_2 este echivalent cu $2Cl_2$. În acest caz se obţine:

$$\% \, Cl_2 \text{ activ} = \frac{2M_{Cl_2}}{M_{Ca(OCl)_2}} 100 = \frac{2 \times 71}{197} 100 = 72\%$$

În cazul cloritului de sodiu, conţinutul în clor activ se determină din reacţia de disociere:

$$NaClO_2 = NaCl + O_2 \qquad (29)$$

$$\% \, Cl_2 \text{ activ} = \frac{2M_{Cl_2}}{M_{NaClO_2}} 100 = \frac{2 \times 71}{90,5} 100 = 157\%$$

Rezultă că în cazul substanţelor cu un conţinut ridicat de oxigen, în raport cu masa lor moleculară, conţinutul în clor activ poate depăşi 100%.

Datorită impurificării produselor, conţinutul în clor activ este întotdeauna mai mic decît cel teoretic. Acest conţinut scade continuu în timp, datorită degradării produselor, în special sub influenţa umidităţii, luminii şi căldurii, care favorizează procesele de descompunere.

Principalii compuşi ai clorului cu oxigenul sînt clorura de var $CaOCl_2$, hipocloritul de calciu $Ca(OCl)_2$, hipocloritul de sodiu NaOCl, cloritul de sodiu $NaClO_2$, cloratul de potasiu $KClO_3$.

a. Clorura de var

Clorura de var corespunde teoretic formulei $CaOCl_2$. În realitate este un produs cu o structură incomplet definită, conţinînd, în funcţie de condiţiile de preparare, hipocloriţi de calciu bazici, de tipul $xCa(OCl_2)_2 \cdot yCa(OH)_2$, care îi reduc conţinutul de clor activ.

Materiile prime pentru obţinerea clorurii de var sînt clorul şi pulberea de oxid de calciu umectată. Componenţii uscaţi nu reacţionează.

Reacţia globală de formare a clorurii de var este de forma:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O \qquad (30)$$

Procesul are loc în reactoare de tipul celui prezentat în figura 53. Oxidul de calciu umectat este introdus pe la partea superioară prin alimentatorul *1*, de unde este dirijat spre etajele inferioare cu ajutorul unor braţe *2* prevăzute cu dinţi, antrenate de un ax *3*. Înclinarea corespunzătoare a dinţilor permite deplasarea materialului fie spre orificiile centrale *4* aflate pe etajele fără soţ, fie spre orificiile periferice *5*, cu care sînt prevăzute etajele cu soţ.

Clorul gazos admis prin conductele *6*, circulă în contracurent cu materialul solid. Pentru a evita descompunerea clorurii de var, clorul se diluează în prealabil cu aer pînă la 30—50% Cl_2, reacţia fiind astfel condusă încît temperatura să nu depăşească 35—40°C.

Gazele reziduale, avînd un conţinut mic de clor (0,3—0,5%), înainte de a fi evacuate în atmosferă trec printr-un turn de absorbţie stropit cu lapte de var care reţine clorul.

Trecerea clorului prin reactorul de clorurare şi prin turnul de neutralizare cu lapte de var este asigurată cu ajutorul unui exhaustor instalat după turn.

Clorura de var este colectată în camera de colectare *7*, de unde este trimisă la asamblare în butoaie de lemn.

Scanned with OKEN Scanner

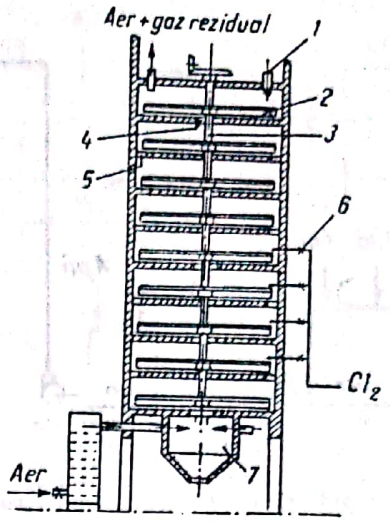


Fig. 53. Schema reactorului pentru fabricarea clorurii de var:

1 — alimentator de oxid de calciu; *2* — braţe cu dinţi; *3* — ax; *4* — orificii centrale; *5* — orificii periferice; *6* — conducte de admisie a clorului gazos; *7* — cameră de colectare pentru clorura de var.

Stabilitatea clorurii de var depinde în mare măsură de calitatea oxidului de calciu şi de condiţiile de preparare. Astfel, prezenţa oxidului de magneziu în materia primă măreşte higroscopicitatea produsului, micşorîndu-i stabilitatea.

Metalele grele (Ni, Fe, Mn etc.) accelerează, de asemenea, descompunerea clorurii de var.

Peste 150°C descompunerea clorurii de var poate avea loc cu explozie.

b. Hipocloritul de calciu

Hipocloritul de calciu se prezintă sub forma unei substanţe cristalizate, $Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O$, cu un conţinut teoretic de clor activ de 72,6%. Produsul industrial este de regulă impurificat cu clorură de calciu, hidroxid şi carbonat de calciu, bioxid de siliciu, conţinutul în clor activ scăzînd astfel la circa 60%.

Atît conţinutul în clor activ cît şi stabilirea chimică a hipocloritului de calciu sînt mai mari decît a clorurii de var.

Spre deosebire de clorura de var care cu apă dă o suspensie, hipocloritul este practic solubil în apă.

Hipocloritul de calciu se fabrică prin acţiunea clorului activ asupra unei suspensii de lapte de var:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O \qquad (31)$$

Reacţia de clorurare este puternic exotermă.

Schema instalaţiei de fabricare a hipocloritului de calciu este prezentată în figura 54. Laptele de var cu un conţinut de 10—12% $Ca(OH)_2$ este filtrat în prealabil pe un filtru rotativ cu vid. Pasta de hidroxid de calciu depusă pe suprafaţa tamburului filtrului este diluată cu apă într-un vas cu agitator *3*, obţinîndu-se lapte de var concentrat cu 32—34% $Ca(OH)_2$ care se introduce în reactorul de clorurare cauciucat *4* prevăzut cu agitator. În reactor se introduce continuu, prin barbotare, clor diluat în prealabil cu aer pînă la 40—60% pentru a preîntîmpina creşterea rapidă a temperaturii soluţiei care ar putea duce la descompunerea hipocloritului. Tot în acest scop reactorul este prevăzut cu o manta de răcire cu apă, temperatura nedepăşind astfel 50°C.

Clorul nereacţionat este absorbit într-un turn cu inele ceramice stropit cu o soluţie diluată de hidroxid de calciu.

Scanned with OKEN Scanner

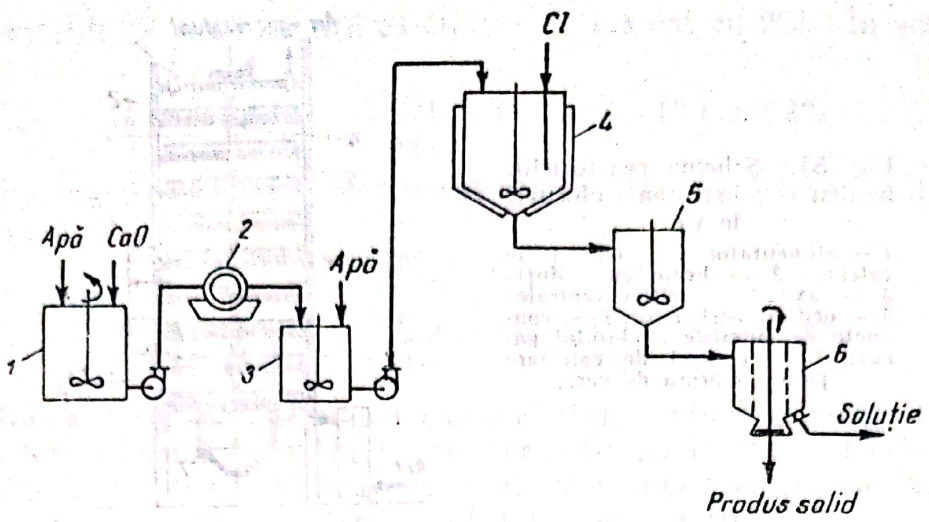


Fig. 54. Schema instalației de fabricare a hipocloritului de calciu:
1 — vas pentru obținerea hidroxidului de calciu; *2* — filtru rotativ; *3* — vas tampon; *4* — vas de clorurare; *5* — rezervor tampon; *6* — centrifugă.

Din cloruratorul *4*, suspensia trece în rezervorul tampon *5*, iar de aici în centrifuga *6*.

Produsul solid rezultat de la centrifugă este trimis cu ajutorul unui transportor cu bandă și a unui elevator cu cupe într-un siloz, apoi se usucă într-un cuptor rotativ.

Uscarea produsului se face cu aer încălzit la 130—150°C.

Hipocloritul de calciu uscat se încarcă în butoaie de lemn.

Fabricarea hipocloritului de calciu solid este greoaie și scumpă, datorită operațiilor destul de complicate de filtrare, uscare, transport.

c. Hipocloritul de sodiu

Hipocloritul de sodiu NaClO este folosit ca produs de albire încă din secolul trecut. Se prezintă sub forma unei soluții clare, de culoare gălbuie, cu un conținut de clor activ de 12—13%.

Soluțiile de hipoclorit de sodiu sînt instabile, descompunîndu-se în timp, în special sub influența căldurii și luminii:

$$2\ NaClO \rightarrow 2NaCl + O_2 \qquad (32)$$

$$3\ NaClO \rightarrow 2NaClO_3 + NaCl \qquad (33)$$

Ultima reacție este accelerată sub influența luminii galbene.

Oxizii metalici de cobalt, nichel, cupru etc. accelerează descompunerea hipocloritului de sodiu. Un efect similar îl au și substanțele organice (glucoză, formol etc.).

S-a constatat că în prezența unui mic exces de hidroxid de sodiu (circa 0,04%) soluțiile de hipoclorit devin mai stabile.

Hipocloritul de sodiu se poate obține prin procedee chimice sau electrochimice.

Pe cale chimică hipocloritul de sodiu se obține prin barbotarea clorului gazos rezidual în soluție conținînd 200—220 g/l hidroxid de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

Schema instalației este prezentată în figura 55. Reactorul de clorurare *1* este construit din oțel căptușit cu material plastic. Reactorul este prevăzut cu agitator și cu un refrigerent din material plastic sau oțel emailat, care menține temperatura sub 35°C.

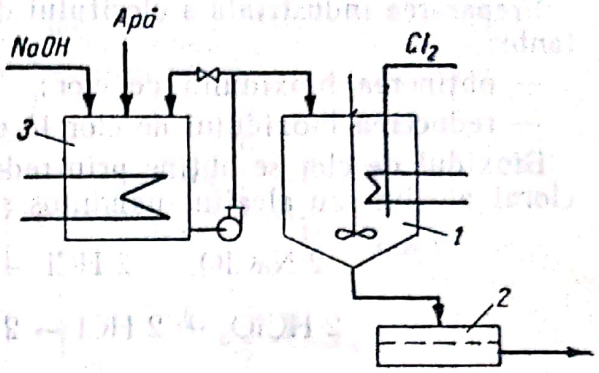


Fig. 55. Schema instalației de fabricare a hipocloritului de sodiu:
1 — reactor de clorurare; *2* — filtru; *3* — vas pentru prepararea soluției de hidroxid de sodiu.

Hipocloritul de sodiu se filtrează prin filtrul *2* conținînd drept material filtrant cuarț sfărîmat, vată de sticlă sau țesătură de azbest.

Soluțiile de hipoclorit se depozitează în loc întunecos la rece.

Procedeul electrolitic de obținere a hipocloritului constă în electroliza soluțiilor de clorură de sodiu, în celule cu catod solid fără diafragmă.

Clorul descărcat la anod formează, în spațiul anodic, acid hipocloros:

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow HClO + Cl^- \qquad (34)$$

Acidul hipocloros liber se deplasează spre catod, unde reacționează cu hidroxidul de sodiu format în procesul electrolizei, dînd hipoclorit de sodiu:

$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O \qquad (35)$$

În timpul procesului de electroliză temperatura trebuie menținută sub 35°C pentru a împiedica descărcarea la anod a ionilor ClO^- cu formare de clorat:

$$ClO^- + 2\,H_2O - 4\,e^- \rightarrow ClO_3^- + 4\,H^- \qquad (36)$$

Procedeul electrolitic de obținere a hipocloritului de sodiu se folosește din ce în ce mai rar, preferîndu-se procedeul chimic, care permite valorificarea clorului rezidual.

d. Cloritul de sodiu

Cloritul de sodiu $NaClO_2$ este unul din compușii cei mai importanți ai clorului cu oxigenul, avînd un conținut mare de clor și o stabilitate ridicată în timp. Se prezintă sub forma unei substanțe albe, higroscopice, greu aglomerabile. Produsul industrial, conținînd circa 90% $NaClO_2$, are o nuanță cenușie. Substanțele reducătoare, în special cele organice, favorizează descompunerea cloritului.

În soluții alcaline concentrate, cloritul se descompune conform următorului proces de disproporționare:

$$3\,NaClO_2 \rightarrow 2\,NaClO_3 + NaCl \qquad (37)$$

În soluții acide descompunerea cloritului decurge tot conform unui proces de disproporționare cu formare de bioxid de clor, un oxidant foarte puternic:

$$5\,NaClO_2 + 5\,HCl \rightarrow 5\,HClO_2 + 5\,NaCl \qquad (38)$$

$$5\,HClO_2 \rightleftharpoons 4\,ClO_2 + HCl + 2\,H_2O \qquad (39)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prepararea industrială a cloritului de sodiu cuprinde două faze mai importante:

— obținerea bioxidului de clor;

— reducerea bioxidului de clor la clorit.

Bioxidul de clor se obține prin reducerea acidului cloric obținut dintr-un clorat alcalin sau alcalino-pămîntos și un acid, de exemplu acid clorhidric:

$$2\ NaClO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ HClO_3 + 2\ NaCl \qquad (40)$$

$$2\ HClO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ ClO_2 + Cl_2 + 2\ H_2O \qquad (41)$$

În reacția 41 acidul clorhidric are rolul de reducător. În locul acestuia pot fi folosiți și alți reducători, cum ar fi bioxidul de sulf:

$$2\ HClO_3 + SO_2 \rightarrow 2\ ClO_2 + H_2SO_4 \qquad (42)$$

În cazul în care bioxidul de clor a fost obținut conform reacției 41 este necesară separarea acestuia de clor. Clorul se reține prin absorbție în lapte de var, rezultînd un amestec de hipoclorit și clorat de calciu, a căror proporție depinde de temperatura de lucru. Totodată se absoarbe și o cantitate mică de bioxid de clor conform reacției:

$$4\ ClO_2 + 2\ Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO_2)_2 + Ca(ClO_3)_2 + 2\ H_2O \qquad (43)$$

Toate aceste dezavantaje fac ca reacția de reducere a acidului clorhidric cu bioxidul de sulf (42) să fie preferată reacției de reducere cu acid clorhidric (41).

Bioxidul de clor astfel obținut este apoi absorbit în soluții de hidroxid de sodiu în prezență de reducători (substanțe organice, apă oxigenată, pulbere de zinc), obținîndu-se clorit de sodiu:

$$2\ ClO_2 + 2\ NaOH + Zn \rightarrow 2\ NaClO_2 + Zn(OH)_2 \qquad (44)$$

Pentru a se evita formarea de compuși secundari, cum ar fi în cazul reacției de mai sus, $Zn(OH)_2$, în practică se folosește pe scară largă reducerea cu amalgam de mercur:

$$ClO_2 + Na\ xHg \rightarrow NaClO_2 + xHg \qquad (45)$$

În practică s-a folosit mult timp ca materie primă pentru obținerea cloritului de sodiu, cloratul de calciu, obținut din hidroxid de calciu și clor. Astăzi se folosește aproape exclusiv cloratul de sodiu, întrucît obținerea cloratului de calciu este neeconomică (v. reacția 48).

În figura 56 este prezentată schema tehnologică a procesului de obținere a cloritului de sodiu din clorat de sodiu și acid clorhidric. În reactorul *1* au loc reacțiile de formare a bioxidului de clor în amestec cu clorul. În turnul de absorbție *2* are loc reținerea clorului cu ajutorul unei soluții de hidroxid de calciu. În reactorul *3* bioxidul de clor este redus de către amalgamul de sodiu la clorit de sodiu. Amalgamul provine de la o instalație de electroliză cu catod de mercur. Mercurul regenerat este reintrodus în celula de electroliză.

Soluția de clorit de sodiu este apoi concentrată în evaporator, obținîndu-se un praf alb cu 85—90% clorit.

Scanned with OKEN Scanner

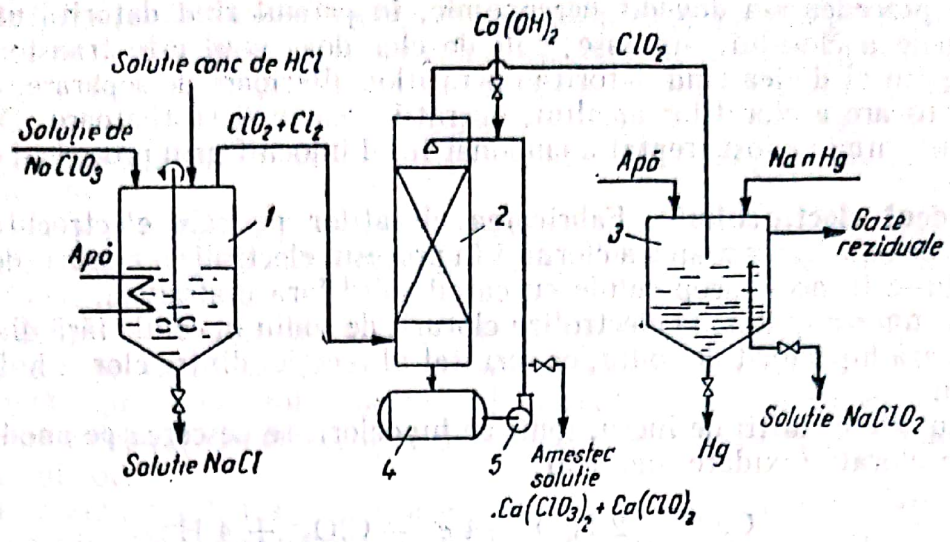


Fig. 56. Schema tehnologică a procesului de obținere a cloritului de sodiu din clorat de sodiu și acid clorhidric:

1 — reactor; *2* — turn de absorbție a clorului; *3* — reactor pentru reducerea bioxidului de clor; *4* — rezervor; *5* — pompă.

e. Fabricarea cloraților alcalini

Cloraţii alcalini sînt oxidanţi puternici fiind folosiţi în industria coloranţilor, pirotehnie, medicină etc. Mult mai frecvent este utilizat cloratul de potasiu, întrucît cloratul de sodiu este foarte higroscopic.

Prin încălzire lentă cloraţii pot trece, printr-un proces de disproporţionare, în perclorat şi clorură:

$$4\ KClO_3 \rightarrow 3\ KClO_4 + KCl \qquad (46)$$

În prezenţa reducătorilor (cărbune, sulf etc.), prin lovire sau încălzire bruscă cloraţii se descompun cu violenţă cu degajare de oxigen:

$$2\ KClO_3 \rightarrow 2\ KCl + 3\ O_2 \qquad (47)$$

Acţiunea oxidantă a cloraţilor se manifestă în special în mediu acid, cînd se formează acidul cloric (v. reacţiile 40, 41).

Mult timp cloraţii alcalini au fost obţinuţi pe cale chimică din cloratul de calciu şi o sare alcalină, printr-o reacţie de dublu schimb.

Cloratul de calciu se obţine din hidroxid de calciu şi clor, conform reacţiei globale:

$$6\ Ca(OH)_2 + 6\ Cl_2 \rightarrow Ca(ClO_3)_2 + 5\ CaCl_2 + 6\ H_2O \qquad (48)$$

Pentru a se evita formarea hipocloritului de calciu, temperatura trebuie menţinută peste 50°C.

În continuare, cloratul de calciu este tratat la cald cu carbonat de sodiu, pentru obţinerea cloratului de sodiu, sau cu clorură de potasiu, pentru obţinerea cloratului de potasiu:

$$Ca(ClO_3)_2 + CaCl_2 + 2\ Na_2CO_3 \rightarrow 2\ NaClO_3 + 2\ CaCO_3 + NaCl \qquad (49)$$

$$Ca(ClO_3)_2 + 2\ KCl \rightarrow 2\ KClO_3 + CaCl_2 \qquad (50)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest procedeu s-a dovedit neeconomic, în primul rînd datorită utilizării neraționale a clorului (din șase moli de clor doar unul este transformat în clorat) și în al doilea rînd datorită operațiilor ulterioare de separare, concentrare și uscare a cloraților alcalini, operații greoaie și costisitoare. De aceea procedeul chimic a fost treptat abandonat fiind înlocuit prin procedeul electrochimic.

Procedeul electrochimic. Fabricarea cloraților pe cale electrochimică se bazează pe oxidarea anodică a clorului în procesul electrolizei clorurii de sodiu, folosindu-se în acest scop celule cu catod solid fără diafragmă.

După cum s-a arătat, la electroliza clorurii de sodiu în celule fără diafragmă se formează hipoclorit de sodiu, ca rezultat al reacției dintre clor și hidroxidul de sodiu.

În anumite condiții de lucru, ionii de hipoclorit se descarcă pe anod cu formare de clorați (oxidare anodică):

$$ClO^- + 2\,H_2O - 4\,e^- \rightarrow ClO_3^- + 4\,H^+ \qquad (51)$$

$$3\,ClO^- + H_2O - 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,H^+ + {}^1/_2\,O_2 \qquad (52)$$

Condițiile care favorizează oxidarea anodică a hipocloriților la clorați sînt temperatura mare (peste 50°C) și aciditatea redusă (pH = 6,7). O variație a pH-ului soluției, într-un sens sau altul față de valoarea indicată are drept efect micșorarea vitezei de oxidare a hipocloritului la clorat.

Dat fiind faptul că fabricarea cloraților are loc în celule fără diafragmă, este posibilă reducerea catodică a ionilor de hipoclorit și clorat. Pentru a preîntîmpina acest fenomen, în soluție se adaugă 5—10 g/l cromat de sodiu, care datorită caracterului său oxidant pasivează suprafața catodului prin formarea unei pelicule protectoare de oxid. Totodată bicromatul servește și ca regulator de pH, fapt care permite asigurarea unei viteze de oxidare relativ constante a hipocloritului la clorat, viteză ce depinde mult de pH.

Reglarea pH-ului se realizează astfel: se știe că în soluție există următorul echilibru:

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows CrO_7^{2-} + H_2O \qquad (53)$$

Cînd aciditatea crește, echilibrul se deplasează de la stînga la dreapta, o parte din ionii de H^+ consumîndu-se pentru a forma apa. La micșorarea acidității fenomenul se petrece în sens invers.

Pentru obținerea cloraților alcalini se folosesc electrolizoare de diverse tipuri. În figura 57 este prezentată o celulă de electroliză folosită în practică. Aceasta este formată dintr-o cuvă metalică căptușită cu plumb *1*. Catozii de fier *2* sînt sudați atît la partea superioară cît și

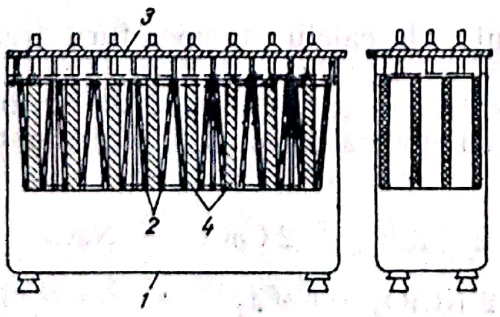


Fig. 57. Celulă de electroliză pentru fabricarea cloraților alcalini:
1 — cuvă metalică căptușită cu plumb; *2* — catozi de fier; *3* — capac de beton; *4* — anozi de grafit.

la cea inferioară de cîte un cadru de fier suspendat pe cîrlige de marginea celulei. Celula este acoperită cu un capac de beton *3*, în care sînt fixaţi anozii de grafit *4*. Celula funcţionează la o tensiune de 3,5—4 V şi o densitate de curent de 300—500 A/m². Folosirea unor densităţi de curent mai mari ar duce la mărirea randamentului de curent, însă, în acelaşi timp ar favoriza distrugerea anozilor.

Electroliza clorurii de sodiu este condusă pînă la obţinerea unor soluţii conţinînd 400—500 g/l $NaClO_3$ (respectiv 150—200 g/l $KClO_3$ în cazul electrolizei clorurii de potasiu).

După atingerea concentraţiei dorite de clorat, soluţia trece într-un rezervor de depunere prevăzut cu încălzire cu abur, unde rămîne aproximativ 6 ore la 80—90°C, pînă cînd tot hipocloritul prezent în soluţie ca impuritate se transformă în clorat. În rezervor se decantează particulele de grafit antrenate din electrolizor.

După decantare şi filtrare soluţia se concentrează într-un evaporator funcţionînd sub vid. De la evaporator soluţia trece într-un vas de cristalizare din fontă emailată, unde, prin răcire la 30°C, cristalizează cloratul.

După separarea cristalelor de leşia-mamă prin centrifugare, cristalele se usucă într-un uscător cu aer cald şi se ambalează.

f. Fabricarea percloraţilor alcalini

Percloraţii alcalini sînt oxidanţi puternici utilizaţi în special în pirotehnie.

Percloraţii pot fi obţinuţi relativ simplu pe cale chimică, prin descompunerea cloraţilor:

$$4\ KClO_3 \rightarrow 3\ KClO_4 + KCl \qquad (54)$$

Masa topită se solidifică prin răcire. Clorura de potasiu, uşor solubilă, se separă prin dizolvare în apă de percloratul de potasiu greu solubil.

Industrial, percloraţii se fabrică pe cale electrochimică prin oxidarea anodică a cloraţilor. Pentru realizarea oxidării ionului clorat la perclorat este necesară utilizarea unui potenţial anodic mare. În acest scop se folosesc anozi de platină cu suprafaţă netedă, putîndu-se obţine astfel încărcări de 3 000—7 000 A/m².

Catozii se confecţionează din fier, nichel, grafit etc., densitatea catodică variind între 1 000 şi 2 000 A/m².

Tensiunea aplicată este de circa 5,3 V.

Electroliza are loc la 60—65°C folosindu-se ca electrolit o soluţie de 60—70% clorat de sodiu. Rezultă soluţii de 900—1 000 g/l $NaClO_4$ care se concentrează apoi prin evaporare la 1 300—1 350 g/l $NaClO_4$. Din aceste soluţii percloratul cristalizează prin răcire, după care se usucă cu aer cald şi se ambalează.

Percloratul de potasiu se obţine din percloratul de sodiu şi clorură de potasiu, printr-o reacţie de dublu schimb.

3. FABRICAREA CLORURILOR ANHIDRE

Clorul este folosit în cantităţi importante la obţinerea clorurilor anhidre, cum sînt clorurile de aluminiu, de magneziu, de fier etc. Obţinerea acestor cloruri în stare anhidră prin deshidratarea clorurilor cristalizate este legată de mari dificultăţi tehnice. Astfel, deshidratarea clorurii de magneziu

Scanned with OKEN Scanner

$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, trebuie realizată treptat, mai întîi în curent de aer cald la temperaturi de 350—375°C, apoi la 600—650°C, în curent de acid clorhidric, pentru a împiedica descompunerea clorurii de magneziu în oxiclorură de magneziu și acid clorhidric conform reacției:

$$MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl \qquad (55)$$

Un asemenea procedeu de deshidratare este greoi, aparatura fiind supusă acțiunii corosive puternice a acidului clorhidric umed. Dificultăți similare apar și în cazul deshidratării clorurii de aluminiu $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$.

Clorurile anhidrice se pot obține, în condiții mai economice, prin clorurarea directă a oxizilor metalici în prezența unor reducători, cum sînt cărbunele și oxidul de carbon.

a. Fabricarea clorurii de aluminiu

Clorura de aluminiu anhidră este o substanță solidă de culoare albă, folosită în special drept catalizator în reacțiile tip Friedel-Crafts.

Materiile prime folosite pentru obținerea clorurii de aluminiu anhidre sînt oxidul de aluminiu, clorul și oxidul de carbon. În locul oxidului de aluminiu pot fi folosiți și anumiți compuși care îl conțin, cum sînt bauxitele $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ și caolinul $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, acesta din urmă fiind cel mai utilizat.

Materiile prime trebuie să îndeplinească anumite condiții de concentrație și puritate. Astfel caolinul trebuie să aibă un conținut cît mai ridicat în oxid de aluminiu (peste 35%) și un conținut cît mai scăzut în impurități (oxizi de fier, magneziu, titan), care reacționează de asemenea cu clorul, producînd pierderi și impurificînd produsul.

Clorul trebuie să aibă o concentrație de cel puțin 95%, iar oxidul de carbon 92%.

Clorura de aluminiu se obține conform reacției:

$$Al_2O_3 + 3\,Cl_2 + 3\,CO \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CO_2 \qquad (56)$$

Reacția are loc la temperaturi mari (1 000—1 100°C). În aceste condiții reacționează și ceilalți oxizi prezenți în materia primă.

$$Fe_2O_3 + 3\,Cl_2 + 3\,CO \rightarrow 2\,FeCl_3 + 3\,CO_2 \qquad (57)$$

$$TiO_2 + 2\,Cl_2 + 2\,CO \rightarrow TiCl_4 + 2\,CO_2 \qquad (58$$

$$SiO_2 + 2\,Cl_2 + 2\,CO \rightarrow SiCl_4 + 2\,CO_2 \qquad (59)$$

Clorurarea oxidului de aluminiu se realizează în cuptoare speciale, căptușite cu cărămidă de șamotă și plăci antiacide.

În condițiile de temperatură în care are loc clorurarea, atît clorura de aluminiu cît și clorurile de fier, titan, siliciu trec în fază de vapori. Pentru condensarea clorurii de aluminiu gazele în amestec cu vaporii clorurilor menționate trec printr-un condensator răcit cu apă, unde are loc condensarea clorurii de aluminiu și a clorurilor de fier și titan.

Gazele necondensate conținînd tetraclorură de siliciu, oxid și bioxid de carbon, cu clor, fosgen și acid clorhidric, precum și cantități mici de clorură de aluminiu necondensată sînt dirijate într-o cameră de absorbție stropită cu apă, care reține tetraclorura de siliciu și acidul clorhidric.

Scanned with OKEN Scanner

În continuare, gazele trec printr-un turn de spălare stropit cu apă amoniacală, unde are loc reținerea bioxidului de carbon și a fosgenului.

Gazele purificate sînt evacuate în atmosferă.

Clorura de aluminiu tehnică impurificată cu clorurile de fier și titan este supusă purificării. În acest scop se prepară o topitură de săruri (cloruri și fluoruri alcaline) în care se introduce clorura de aluminiu tehnică și pilitură de aluminiu. În aceste condiții clorura ferică volatilă trece în clorură feroasă nevolatilă, conform reacției:

$$3\,FeCl_3 + Al \rightarrow AlCl_3 + 3\,FeCl_2 \qquad (60)$$

Urmează distilarea clorurii de aluminiu la 180—260°C, în topitură rămînînd clorura de titan și clorura feroasă nevolatilă. Clorura de aluminiu se condensează prin răcire, obținîndu-se produsul pur.

b. Fabricarea clorurii de magneziu

Clorura de magneziu anhidră este un produs alb, higroscopic, folosit în special la obținerea magneziului metalic prin procedeul electrolitic.

Clorura de magneziu anhidră se obține în mod similar cu clorura de aluminiu. Ca materii prime se folosesc oxidul de magneziu, clorul și oxidul de carbon sau cărbunele:

$$MgO + Cl_2 + C \rightarrow MgCl_2 + CO \qquad (61)$$

$$MgO + Cl_2 + CO \leftarrow MgCl_2 + CO_2 \qquad (62)$$

Reacțiile au loc la temperaturi ridicate (800—900°C).

Prezența impurităților duce la reacții secundare, similare cu cele arătate la obținerea clorurii de aluminiu. Prezența bioxidului de siliciu prezintă în plus și un alt dezavantaj, și anume al formării unei cruste superficiale de silicat de magneziu, $MgSiO_3$, care înrăutățește contactul dintre clor și oxidul de magneziu.

Clorura de magneziu topită este scoasă periodic din cuptor. Urmează răcirea și ambalarea produsului.

4. MĂSURI DE PROTECȚIE A MUNCII

În instalațiile de obținere a clorului principalele pericole sînt intoxicația de clor, arsurile pielii datorite stropirii cu hidroxid de sodiu, exploziile amestecurilor de clor și hidrogen, electrocutarea.

Otrăvirea cu clor se poate datora neetanșeității utilajelor și nerespectării regimului de vid care trebuie menținut în conductele de clor. Concentrația maximă admisă în halele de fabricație este de 0,01 mg Cl_2/l aer.

Producerea exploziilor datorită amestecării clorului cu hidrogenul este posibilă în urma pătrunderii hidrogenului în spațiul anodic al electrolizorului, datorită deteriorării diafragmei, scăderii nivelului anolitului sau nerespectării raportului stabilit între vidul din conducta de clor și hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Nu se admite prezența hidrogenului în clor într-un procentaj mai mare de 1%. Analiza clorului trebuie făcută la fiecare celulă în parte. Dacă procentul de hidrogen în clor a ajuns la 3%, celula trebuie scoasă imediat din circuit.

La instalația de electroliză cu catod de mercur mai apare pericolul intoxicării cu mercur. Limita admisibilă a concentrației mercurului în atmosfera încăperilor de lucru este de 0,00001 mg/l.

Intoxicațiile cu mercur se produc lent și se manifestă prin inflamarea gingiilor, transpirație abundentă, dureri de cap. În cazul intoxicațiilor acute, poate interveni un dezechilibru al sistemului nervos central.

Muncitorii care lucrează în secțiile de electroliză trebuie să poarte haine de protecție, cizme de cauciuc, mănuși de cauciuc și masca de gaze.

Masca de gaze este sigură numai la concentrații de clor în aer sub 1%. În caz contrar trebuie folosită masca izolantă cu oxigen.

În caz de accident, gazatul trebuie scos imediat din zona viciată cu clor și transportat într-o cameră răcoroasă, unde trebuie învelit cu o pătură.

Pentru ușurarea respirației, gazatului i se dă să inhaleze vapori de alcool sau eter, fără a i se face respirație artificială.

În cazuri grave se cere ajutorul medicului.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

TEHNOLOGIA COMPUȘILOR CU SULF

A. PROCEDEE DE OBȚINERE A SULFULUI

Sulful elementar reprezintă materia primă de bază pentru obținerea acidului sulfuric și a celorlalți compuși cu sulf.

Principalele materii prime folosite pentru obținerea sulfului elementar sînt zăcămintele de sulf nativ, diversele sulfuri metalice, ca pirita (FeS_2), calcopirita ($FeCuS_2$), blenda (ZnS) și hidrogenul sulfurat.

Procedeele de obținere a sulfului din materiile prime menționate pot fi clasificate după cum urmează:

1. Din zăcăminte de sulf nativ
   - a. Topire
   - b. Distilare
   - c. Extracție cu solvenți organici
2. Din pirite și alte sulfuri
   - a. Distilarea sulfului labil din pirite
   - b. Reducerea bioxidului de sulf rezultat din arderea sulfurilor
3. Din gaze conținînd hidrogen sulfurat
   - a. Absorbția și adsorbția oxidativă
   - b. Oxidarea directă a hidrogenului sulfurat cu oxigenul din aer

1. OBȚINEREA SULFULUI ELEMENTAR DIN ZĂCĂMINTE DE SULF NATIV

Zăcămintele de sulf nativ pot fi clasificate după proveniență, în vulcanice (Sicilia, Japonia) și sedimentare (S.U.A., Mexic). În aceste zăcăminte conținutul de sulf variază între 15—30% (Sicilia) și 30—70% (S.U.A.).

În țara noastră s-au găsit zăcăminte importante la Gura Haiti, cu un conținut mediu de 20% de sulf.

După cum s-a arătat, sulful poate fi extras din aceste minereuri prin topire, distilare sau extracție cu solvenți organici.

a. Obținerea sulfului prin topire

Sulful se topește la temperaturi relativ scăzute (sulful rombic la 112°C, cel monoclinic la 119°C).

Topirea sulfului poate fi realizată prin diverse procedee care se aleg în funcție de caracteristicile minereurilor. Astfel pentru topirea sulfului din zăcămintele de suprafață se folosesc fie *cuptoare cu camere*, fie *autoclave*, în timp ce pentru topirea sulfului din zăcămintele de adîncime (care nu pot fi exploatate prin procedee obișnuite), topirea se realizează cu ajutorul sondelor, folosindu-se apă caldă sub presiune (procedeul Frash).

Procedeul topirii sulfului în cuptoare cu camere este relativ vechi. Căldura care se degajă la arderea unei părți din sulful conținut în minereuri (circa 25%) este folosită pentru topirea restului de sulf. Procedeul și-a pierdut din importanță datorită productivității și randamentului termic scăzut, fiind folosit astăzi doar în Sicilia.

Topirea sulfului în autoclave constituie un procedeu relativ simplu. În acest scop se folosește abur sub presiune (circa 5 at). La această presiune temperatura aburului este suficient de mare (circa 140°C) pentru a realiza o topire eficientă a sulfului.

Schema procedeului este prezentată în figura 58. Minereul mărunțit, îmbogățit în prealabil prin flotare la 70—75% sulf este introdus în vasul de topire *1*, încălzit cu ajutorul unei serpentine cu abur. Din vasul *1*, minereul intră în autoclavele *2*, încălzite cu abur. Pentru a separa sulful de steril, în autoclave se introduc agenți de flotație (alcooli C_7—C_9, petrol, silicat de sodiu). Sterilul (ganga) se extrage pe la partea inferioară a autoclavelor *2*, sulful colectîndu-se în colectorul *3*.

Productivitatea unei autoclave este de aproximativ 1 600 kg sulf/h·m³, randamentul variind între 95 și 98%.

Topirea sulfului cu ajutorul sondelor (*procedeul Frash*). După cum s-a arătat acest procedeu se aplică zăcămintelor de adîncime, caracterizate printr-o anumită distribuție a straturilor (fig. 59, *a*).

Pentru extragerea sulfului se procedează astfel: se forează în profunzime pînă la stratul de anhidrid, introducîndu-se trei tuburi coaxiale *1*, *2* și *3* (fig. 59, *b*).

Între tubul *1* (perforat la partea inferioară) și tubul *2* se introduce apă la 16 at și 165°C care topește sulful. Sulful topit se ridică prin tubul *2*, fiind

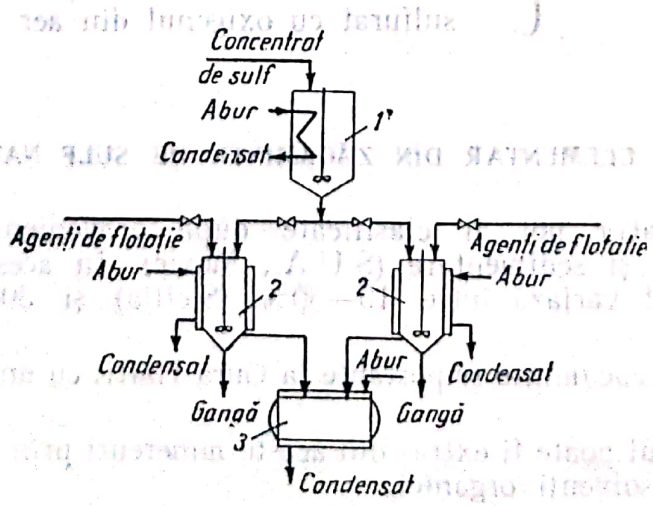


Fig. 58. Instalație pentru obținerea sulfului prin topire în autoclave: *1* — vas pentru topirea sulfului; *2* — autoclave de flotație; *3* — colector pentru sulf.

Scanned with OKEN Scanner

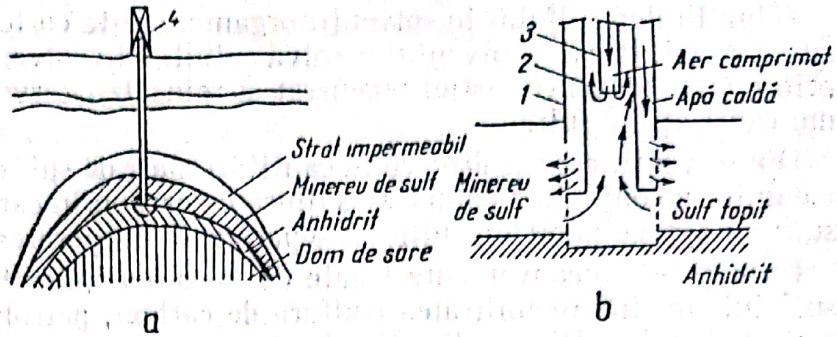


Fig. 59. Obținerea sulfului prin procedeul Frash:

a — amplasamentul sondei în minereu; *b* — principiul de funcționare; *1* — tub exterior; *2* — tub median pentru apă caldă; *3* — tub interior pentru aer comprimat; *4* — sondă.

împins în sus cu ajutorul aerului fierbinte, introdus prin tubul central *3*, la 20—25 at.

Emulsia apă-aer-sulf este captată la suprafață în bazine speciale, unde sulful se solidifică, obținîndu-se un produs cu circa 99,5% sulf.

Productivitatea unei sonde ajunge la 300 t sulf pe zi.

b. Obținerea sulfului prin distilare

Distilarea sulfului din minereuri se realizează în *cuptoare rotative speciale* (fig. 60). În aceste cuptoare minereul este încălzit la temperatura necesară distilării sulfului (temperatura de fierbere a sulfului este de 444,6°C) cu ajutorul gazelor de ardere sărace în oxigen, pentru a evita oxidarea sulfului la bioxid de sulf.

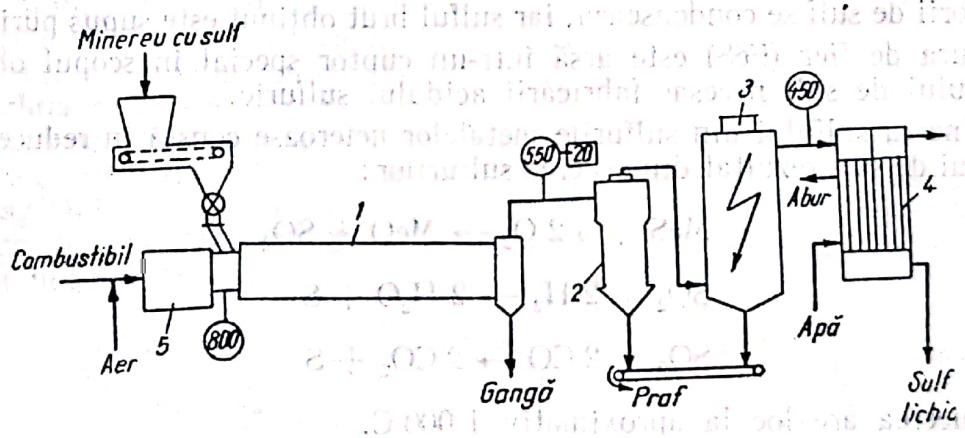


Fig. 60. Instalație pentru obținerea sulfului prin distilare în cuptor-rotativ:

1 — cuptor rotativ; *2* — cicloane; *3* — filtru electric; *4* — condensator de sulf; *5* — cameră de combustie.

Din cuptorul *1* vaporii de sulf împreună cu gazele de ardere se desprăfuiesc în ciclonul *2* și în filtrul electric *3*. Condensarea vaporilor de sulf are loc în condensatorul *4*, răcit cu apă. Căldura cedată prin condensarea sulfului servește la vaporizarea apei de răcire, obținîndu-se abur cu diverse utilizări.

c. Obținerea sulfului prin extracție cu solvenți organici

Sulful este solubil în diferiți solvenți organici, cum sînt sulfura de carbon, benzenul, clor-benzenul, toluenul, petrolul, perclor-etilena etc.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea sulfului în solvenţii organici creşte cu temperatura. În contact cu minereul, la cald, solventul dizolvă sulful. Din solvent sulful se separă apoi prin răcire. Solventul astfel regenerat şi reîncălzit serveşte la extragerea unor noi cantităţi de sulf.

Din solvenţii care se dizolvă în cantităţi mari de sulf chiar şi la temperatura mediului înconjurător (cum este sulfura de carbon în care la 25°C solubilitatea sulfului ajunge la 50%), sulful se separă prin evaporarea solventului.

Principalele inconveniente legate de folosirea solvenţilor pentru extragerea sulfului sînt inflamabilitatea (sulfura de carbon, petrolul etc.), costul relativ ridicat (perclor-etilena, dimetil-disulfura etc.) şi volatilitatea ridicată a majorităţii solvenţilor, ceea ce duce la scumpirea procedeelor. O folosire mai largă au găsit solvenţii petrolieri, mai ieftini şi mai uşor de manipulat.

2. OBŢINEREA SULFULUI ELEMENTAR DIN SULFURI METALICE

Principalele sulfuri metalice folosite pentru obţinerea sulfului sînt piritele (FeS_2) şi concentratele conţinînd sulfuri de metale neferoase (CuS, ZnS, PbS).

Obţinerea sulfului din pirite se bazează pe faptul că la temperaturi mari (peste 1 000°C), pirita se disociază aproape total, conform reacţiei:

$$FeS_2 \rightarrow FeS + S \qquad (1)$$

Procesul de disociere are loc în mediu reducător (pentru a evita oxidarea sulfului la SO_2). Mediul reducător este format de obicei din gazele de combustie rezultate din arderea unui combustibil solid sau gazos.

Vaporii de sulf se condensează, iar sulful brut obţinut este supus purificării.

Sulfura de fier (FeS) este arsă într-un cuptor special în scopul obţinerii bioxidului de sulf necesar fabricării acidului sulfuric.

Obţinerea sulfului din sulfurile metalelor neferoase constă în reducerea bioxidului de sulf rezultat din arderea sulfurilor:

$$MeS + 3/2\ O_2 \rightarrow MeO + SO_2 \qquad (2)$$

$$SO_2 + 2\ H_2 \rightarrow 2\ H_2O + S \qquad (3)$$

$$SO_2 + 2\ CO \rightarrow 2\ CO_2 + S \qquad (4)$$

Reducerea are loc la aproximativ 1 000°C.

În figura 61 este prezentată schema procedeului de reducere a bioxidului de sulf cu cărbune. Amestecul de bioxid de sulf-aer trece continuu prin generatorul

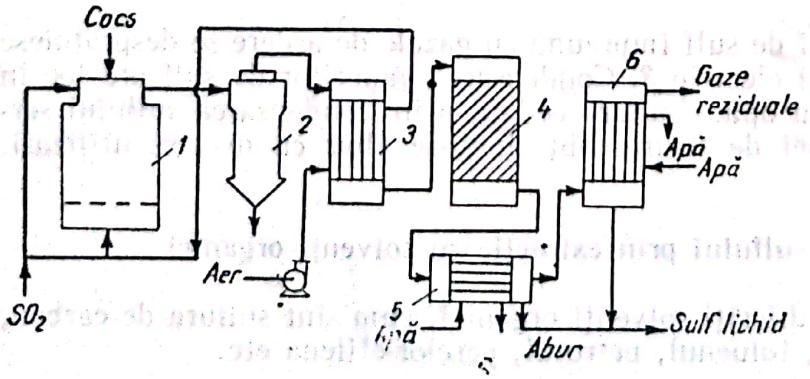


Fig. 61. Instalaţie pentru obţinerea sulfului prin reducerea bioxidului de sulf cu gaze de generator:

1 — generator de gaz; *2* — ciclon; *3*, *6* — răcitor pentru gaze; *4* — sobă de conversie; *5* — generator de abur (răcitor).

Scanned with OKEN Scanner

de gaz *1*, conținînd un strat de cocs înroșit. În aceste condiții bioxidul de sulf este redus la sulf elementar, formîndu-se totodată și cantități variabile de oxisulfură de carbon (COS) și hidrogen sulfurat (H_2S). Amestecul de vapori de sulf și gaze ce este desprăfuit în ciclonul *2* și răcit pînă la 600—680°C în răcitorul *3* este introdus în convertorul *4*, unde sub acțiunea catalitică a bauxitei, oxisulfura de carbon și hidrogenul sulfurat se transformă în sulf elementar, conform reacțiilor:

$$2\,COS + SO_2 \rightarrow 3\,S + 2\,CO_2 \qquad (5)$$

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O \qquad (6)$$

Vaporii de sulf sînt condensați apoi în răcitoarele *5* și *6*.

3. OBȚINEREA SULFULUI ELEMENTAR DIN HIDROGEN SULFURAT

Obținerea sulfului din hidrogenul sulfurat conținut în diverse gaze industriale se realizează fie prin așa-numitele procedee de absorbție și adsorbție oxidativă, fie prin oxidarea directă a hidrogenului sulfurat cu oxigenul din aer. Ultimul procedeu se aplică doar în cazul gazelor cu un conținut mare de hidrogen sulfurat (peste 30%).

a. Procedee de absorbție și adsorbție oxidativă

Procedeele de acest tip constau în absorbția (adsorbția) și oxidarea simultană a hidrogenului sulfurat la sulf elementar. Asemenea procedee se aplică, în special, pentru purificarea diverselor gaze care conțin cantități mici de hidrogen sulfurat, cum sînt gazele de la prelucrarea țițeiului (circa 1,3%) etc.

Absorbția oxidativă. Există mai multe procedee care folosesc absorbția însoțită de oxidarea hidrogenului sulfurat la sulf. Unul din cele mai cunoscute este procedeul Thylox, care folosește ca absorbant o soluție conținînd circa 20 g Na_2CO_3/l și 5—7 g As_2O_3/l. De fapt substanța activă (absorbantul) este o sulfosare, și anume $Na_4As_2S_5O_2$, care se formează din Na_2CO_3 și As_2O_3 în contact cu hidrogenul sulfurat și oxigenul din gaze:

$$2\,Na_2CO_3 + As_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,Na_3HAsO_3 + 2\,CO_2 \qquad (7)$$

$$2\,Na_2HAsO_3 + 5\,H_2S \rightarrow Na_4As_2S_5 + 6\,H_2O \qquad (8)$$

$$Na_4As_2S_5 + O_2 \rightarrow Na_4As_2S_5O_2 \qquad (9)$$

Absorbantul astfel format reține hidrogenul sulfurat din gaze conform reacției:

$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S \rightarrow Na_4As_2S_6O + H_2O \qquad (10)$$

Urmează regenerarea absorbantului, concomitent cu formarea sulfului elementar:

$$2\,Na_4As_2S_6O + O_2 \rightarrow 2\,Na_4As_2S_5O_2 + 2\,S \qquad (11)$$

Gradul de purificare al gazului este avansat, obținîndu-se în general sub 0,001% H_2S în gazele purificate.

Scanned with OKEN Scanner

Adsorbția oxidativă. Procedeele de adsorbție se folosesc în special pentru purificarea gazelor cu conținut mic de hidrogen sulfurat. Cele mai răspîndite sînt procedeele care folosesc ca adsorbant, oxid de fier sau cărbune activ.

Adsorbția hidrogenului sulfurat pe oxizi de fier este cunoscută de mult timp. Pentru obținerea masei adsorbante se folosesc în special cenușile rezultate din arderea piritelor, cu un conținut mare de Fe_2O_3. Acestea se amestecă de obicei cu rumeguș de lemn, la care se adaugă aproximativ 0,5% var stins sub formă de pulbere și 30—40% apă, rezultînd hidroxid feric.

Hidrogenul sulfurat este reținut conform reacției:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6\,H_2O \qquad (12)$$

Urmează regenerarea adsorbantului, concomitent cu formarea sulfului:

$$Fe_2S_3 + 3/2\,O_2 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,S \qquad (13)$$

Asemenea adsorbanți rețin foarte bine hidrogenul sulfurat putîndu-se obține grade de purificare de 99—99,8%. Întrucît cantitățile de adsorbant necesare sînt mari, iar regenerarea sulfului este destul de greoaie, instalațiile de acest tip au o funcționare periodică, fiind totodată și foarte voluminoase.

b. Procedee de oxidare directă cu aer

Oxidarea directă a hidrogenului sulfurat cu oxigenul din aer poate fi aplicată, după cum s-a arătat, numai în cazul gazelor cu un conținut ridicat în hidrogen sulfurat.

Oxidarea la sulf elementar are loc conform reacției:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,S + 2\,H_2O - 106\ kcal \qquad (14)$$

Variația randamentului (la echilibru) a acestei reacții funcție de temperatură și presiune este prezentată în figura 62. Deși randamentul ar trebui să scadă continuu cu temperatura, reacția fiind exotermă, această scădere se constată doar pînă la temperatura de 500—600°C, după care începe să crească lent. Aceasta se datorește disocierii parțiale a hidrogenului sulfurat în elemente, care începe pe la 500°C. Datorită acestui mod de variație a randamentului, procesul de oxidare a hidrogenului sulfurat este realizat în două faze. În prima fază, oxidarea are loc la temperaturi ridicate (circa 900°C), la care viteza procesului este mare. În faza a doua, pentru a se obține un randament ridicat,

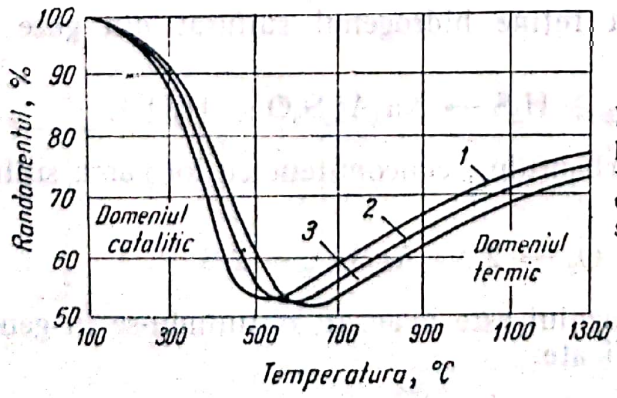


Fig. 62. Curbe de echilibru pentru reacția $2\,H_2S + O_2 = S_2 + 2\,H_2O$: curbele *1*, *2* și *3* sînt construite respectiv pentru 0,5; 1 și 2 at.

Scanned with OKEN Scanner

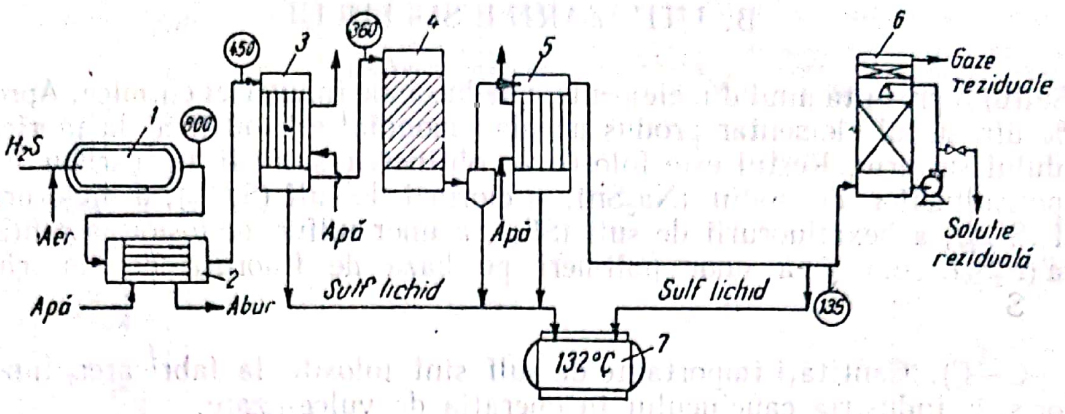


Fig. 63. Instalația pentru obținerea sulfului prin procedeul Claus modificat:
1 — cuptor; *2* — generator de abur; *3*, *5* — răcitor pentru gaze; *4* — sobă de conversie; *6* — turn pentru spălarea gazelor; *7* — colector pentru sulf lichid.

oxidarea are loc la temperaturi mai joase (250—300°C), în prezență de catalizatori pe bază de bauxită, catalizatorii avînd rolul de a asigura o viteză de reacție suficient de mare.

Schema unui astfel de procedeu este prezentată în figura 63. Gazele conținînd peste 30% hidrogen sulfurat sînt introduse în cuptorul *1*, unde hidrogenul sulfurat este oxidat cu oxigenul din aer, rezultînd sulf.

Gazele sînt răcite apoi succesiv în schimbătoarele de căldură *2* și *3* pînă la 360°C, după care intră în soba de conversie *4* conținînd catalizator, în care continuă reacția de oxidare a hidrogenului sulfurat la sulf elementar. Apoi gazele sînt răcite în răcitorul *5* și spălate în turnul *6*.

Sulful condensat în schimbătoarele de căldură *2*, *3* și *5* este colectat în colectorul *7*, prevăzut cu o manta de încălzire pentru a împiedica solidificarea acestuia.

De obicei instalația este prevăzută cu încă o sobă de conversie care funcționează la circa 250°C, în scopul măririi randamentului de oxidare a hidrogenului sulfurat.

Procesul descris, cunoscut sub denumirea de *procedeul Claus*, asigură randamente ridicate de oxidare a hidrogenului sulfurat la sulf (96—98%).

4. PURIFICAREA SULFULUI

Sulful poate conține impurități mecanice, înglobate în timpul transportului sau depozitării acestuia, precum și impurități de natură chimică, provenite, în general, din materia primă (impurități organice, arsen, seleniu).

Impuritățile mecanice se pot îndepărta prin topirea, urmată de filtrarea sulfului topit pe filtru special cu țesătură metalică.

Impuritățile de natură organică, cum sînt bitumenul și gudroanele (conținut în special în sulful extras prin procedeul Frash) se îndepărtează fie prin trecerea sulfului topit peste substanțe adsorbante (zeoliți, kiselgur, cărbune activ), fie prin tratarea sulfului topit cu oxidanți.

Arsenul se îndepărtează sub formă de arsenit sau arseniat alcalin prin adăugare de alcalii în sulful topit, sau sub formă de clorură de arsen volatilă, rezultată prin tratarea sulfului topit cu clor.

Seleniul se elimină prin tratarea sulfului cu acid azotic.

Scanned with OKEN Scanner

B. UTILIZĂRILE SULFULUI

Sulful reprezintă unul din elementele de bază ale industriei chimice. Aproape 80% din sulful elementar produs pe plan mondial este utilizat la fabricarea acidului sulfuric. Restul este folosit la obținerea sulfurii de carbon (CS_2), a polisulfurilor de sodiu (Na_2Sn), a clorurii de sulf (S_2Cl_2), a diclorurii de sulf (SCl_2), a hexafluorurii de sulf (SF_6), a unor sulfuri de fosfor ca pentasulfura (P_2S_5), cum și a unor polimeri pe bază de fluorură de tiocarbonil

$$(F-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-F)$$

. Cantități importante de sulf sînt folosite la fabricarea fungicidelor și în industria cauciucului în operația de vulcanizare.

În cele ce urmează vor fi descrise procedeele de fabricare a principalilor compuși care se obțin direct din sulf elementar (exceptînd acidul sulfuric).

a. Fabricarea sulfurii de carbon

Sulfura de carbon este unul din compușii cei mai importanți obținuți din sulf elementar. Majoritatea producției de sulfură de carbon este destinată fabricării mătăsii artificiale prin procedeul viscozei. Este utilizată, de asemenea, la fabricarea celofanului, a tetraclorurii de carbon (CCl_4) și ca dizolvant al uleiurilor vegetale și a sulfului.

Sulfura de carbon este un lichid incolor, ușor volatil (fierbe la 46°C), inflamabil și toxic, prezentînd proprietatea de a se încărca foarte ușor cu electricitate. De aceea la fabricarea și manipularea sulfurii de carbon se iau măsuri severe de protecția muncii.

Sulfura de carbon se fabrică în cantități mari, din sulf și cărbune de lemn. Există și procedee care folosesc sulf și metan.

Obținerea sulfurii de carbon din sulf și cărbune. Reacția de obținere a sulfurii de carbon direct din elemente este următoarea:

$$C + S_2 \rightarrow CS_2 \qquad (15)$$

Reacția are loc la temperaturi cuprinse între 700 și 900°C.

Diversele procedee de obținere a sulfurii de carbon din cărbune și sulf se deosebesc între ele, în special, prin construcția reactorului. Cele mai utilizate sînt reactoarele sub formă de retorte, cuptoarele electrice și reactoarele în strat fluidizat.

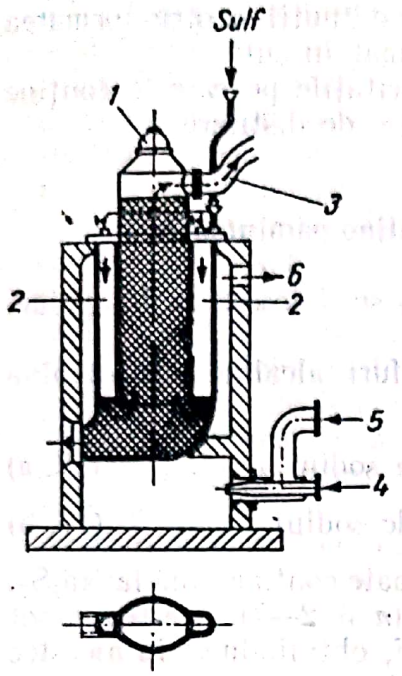
În figura 64 este prezentată schema unei retorte frecvent utilizate în practică. Retorta, confecționată din oțel turnat și căptușită cu material ceramic, este încălzită în exterior cu gaz de combustie.

Alimentarea cu cărbune se face discontinuu, prin dispozitivul cu închidere conică *1*.

Sulful este topit în prealabil într-un recipient încălzit cu abur, apoi este filtrat și pompat prin țevi încălzite în spațiile *2*, destinate vaporizării și supraîncălzirii sulfului.

Vaporii de sulf circulă de jos în sus prin stratul de cărbune, astfel încît sulfura de carbon formată părăsește retorta pe la partea superioară, prin racordul *3*. Concomitent cu sulfura de carbon sînt evacuați și vaporii de sulf nereacționat, precum și hidrogenul sulfurat, format ca produs secundar din sulf și hidrogenul conținut în materia primă. Sulful se prepară prin condensare într-un recipient conținînd sulf lichid, iar sulfura de carbon prin spălare cu ulei.

Scanned with OKEN Scanner



←Fig. 64. Retortă pentru obținerea sulfurii de carbon:

1 — dispozitiv de alimentare cu cărbune; *2* — spațiu pentru vaporizarea sulfului; *3* — țeavă pentru evacuarea sulfurii de carbon; *4* — gaz de încălzire; *5* — aer; *6* — evacuarea gazelor de ardere.

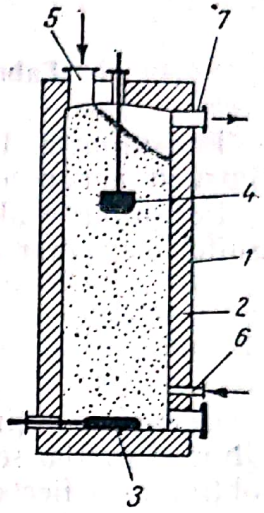


Fig. 65. Cuptor electric pentru fabricarea sulfurii de carbon:

1 — cilindru de oțel; *2* — material refractar; *3*, *4* — electrozi; *5* — racord de alimentare cu cărbune; *6* — racord de alimentare cu sulf; *7* — racord de evacuare a sulfurii de carbon.

Gazele conținînd hidrogen sulfurat sînt arse în instalațiile tip Claus (v. fig. 63) obținîndu-se sulf elementar care se reutilizează.

În figura 65 este prezentată schema instalației unui cuptor electric. Aceasta constă dintr-un cilindru de oțel moale *1*, căptușit în interior cu material refractar *2*. Cuptorul este prevăzut cu electrozii *3* și *4*. Cărbunele este introdus prin racordul *5*, iar vaporii de sulf prin racordul *6*. Sulfura de carbon este evacuată prin racordul *7*.

Căldura necesară reacției este furnizată de cei doi electrozi; stratul de cărbune dintre electrozi constituie o rezistență electrică.

Consumul de energie este de 1 000—1 200 kWh/t CS_2.

În ultimul timp au fost experimentate în practică cuptoare cu strat fluidizat. Pulberea de cărbune este menținută în stare fluidizată cu ajutorul vaporilor de sulf supraîncălziți. Comparativ cu procedeele menționate mai sus, productivitatea acestor tipuri de cuptoare este mai ridicată. Procedeul prezintă însă și inconveniente, cum sînt instabilitatea și antrenarea prafului de cărbune.

Obținerea sulfurii de carbon din sulf și metan. Sulful reacționează cu metanul conform reacției globale:

$$CH_4 + 2\,S_2 \rightarrow CS_2 + 2\,H_2S \qquad (16)$$

Reacția decurge la temperaturi cuprinse între 500 și 700°C, într-un reactor căptușit cu material refractar, în prezența unui catalizator pe bază de gel de silice. Reactorul este alimentat continuu cu un amestec de metan și vapori de sulf.

La ieșirea din reactor gazele sînt răcite în trepte, în scopul separării sulfului nereacționat și a sulfurii de carbon, aceasta din urmă fiind reținută prin spălare cu ulei.

Hidrogenul sulfurat din gaze este prelucrat în instalații tip Claus, în scopul obținerii sulfului.

Întrucît reacțiile decurg în acest caz în fază gazoasă la presiunea obișnuită, volumul instalației este relativ mare. De remarcat și inconvenientul că din

Scanned with OKEN Scanner

două volume de sulf, jumătate se consumă în mod inutil pentru formarea hidrogenului sulfurat, care apoi trebuie retransformat în sulf.

Sulfura de carbon brută este purificată de impurităţile pe care le conţine (sulf, hidrogen sulfurat, mercaptani) într-o instalaţie de distilare.

b. Fabricarea polisulfurilor alcaline şi alcalino-pămîntoase

Polisulfurile, în special cele de sodiu şi calciu, se folosesc ca fungicide, întrucît depun foarte uşor sulf elementar activ.

Polisulfurile alcaline se obţin din soluţii de sulfuri alcaline care dizolvă sulful elementar conform reacţiilor:

$$Na_2S + S \rightarrow Na_2S_2 \text{ (disulfura de sodiu)} \qquad (17, a)$$

$$Na_2S + 2\,S \rightarrow Na_2S_3 \text{ (trisulfura de sodiu)} \qquad (17, b)$$

De fapt se obţine un amestec de polisulfuri care poate conţine pînă la Na_2S_7. În mod similar se obţin polisulfurile de calciu CaS_n ($n = 2—7$). Acestea se pot obţine prin fierberea hidroxidului de calciu cu sulf, obţinîndu-se în amestec şi tiosulfat de calciu (CaS_2O_3).

Polisulfurile sînt colorate de la galben la roşu portocaliu, în funcţie de conţinutul de sulf.

c. Fabricarea clorurii şi diclorurii de sulf

Clorura de sulf (S_2Cl_2), denumită şi protoclorură este folosită în special în sinteze organice ca agent de clorurare şi ca solvent. De asemenea este folosită în vulcanizarea la rece a cauciucului.

Clorura de sulf este un lichid uleios relativ stabil, care fierbe la 137°C. Prepararea sa pe cale industrială se bazează pe sinteza directă din elemente, introducîndu-se un curent de clor gazos uscat în sulf topit.

$$2\,S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2 \qquad (18)$$

Biclorura de sulf (SCl_2) are utilizări asemănătoare cu cele ale clorurii de sulf. Este însă mai instabilă, descompunîndu-se sub 59°C (temperatura de fierbere). De aceea este un agent clorurant mai energic, fiind folosită la obţinerea clorurii de tionil ($SOCl_2$), un produs cu multiple utilizări

$$SO_3 + 2\,SCl_2 + Cl_2 \rightarrow 3\,SOCl_2$$

Biclorura de sulf se obţine prin introducerea unui curent de clor în clorura de sulf:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_2 \qquad (19)$$

Concomitent se poate obţine şi SCl_4, un compus foarte instabil.

C. FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC

Acidul sulfuric este unul dintre cei mai importanţi compuşi cu sulf, fiind folosit în cele mai diverse ramuri industriale. Ponderea sa în balanţa economică a ţărilor cu industrie dezvoltată este comparabilă cu cea a altor produse de

mare tonaj, cum sînt carbonatul de sodiu, amoniacul, clorul, acidul azotic, acidul fosforic.

Utilizările acidului sulfuric sînt multiple. În general este greu de indicat un domeniu industrial în care acidul sulfuric să nu fie folosit în mod direct sau indirect. De aceea, producția de acid sulfuric este considerată adesea drept barometru al potențialului economic al unei țări.

Creșterea și diversificarea industriei noastre chimice a impus o dezvoltare corespunzătoare a producției de acid sulfuric. Au fost modernizate întreprinderile existente și construite altele noi cum sînt cele din cadrul combinatelor de îngrășăminte chimice de la Năvodari, Turnu Măgurele, Valea Călugărească și a combinatelor metalurgice de la Copșa-Mică și Baia-Mare caracterizate printr-un grad de tehnicitate avansat și o productivitate ridicată.

Acidul sulfuric se fabrică pe plan mondial atît prin procedeul modern de contact cît și prin procedeul mai vechi cu nitroză. Ponderea procedeului cu nitroză este în continuă scădere. Astfel în țara noastră producția de acid sulfuric prin procedeul cu nitroză reprezintă la nivelul anului 1977 cîteva procente din producția globală. Acest lucru se explică atît prin productivitatea mult mai mare a instalațiilor moderne care folosesc procedeul de contact în comparație cu a celor care folosesc procedeul cu nitroză, cît și prin aceea că procedeul de contact permite obținerea unor acizi concentrați de puritate ridicată și a oleumului, produse absolut necesare industriei organice de sinteză și altor industrii.

Acidul sulfuric concentrat poate fi mai ușor transportat și manipulat. Faptul că se mai construiesc încă, în unele țări, fabrici de acid sulfuric care folosesc procedeul cu nitroză se explică prin costul mai scăzut în comparație cu al acidului de contact, cît și prin aceea că, deși diluat (concentrația 76%) și impurificat cu oxizi de azot, un asemenea acid poate fi folosit cu rezultate bune în industria îngrășămintelor, principala consumatoare de acid sulfuric.

Fabricarea acidului sulfuric prin procedeul de contact constă din următoarele faze principale:

— obținerea și purificarea gazelor sulfuroase;
— conversia (oxidarea) bioxidului de sulf la trioxid de sulf;
— absorbția trioxidului de sulf.

Aceste faze vor fi analizate în cele ce urmează.

1. MATERII PRIME PENTRU FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC

Principalele materii prime folosite pentru obținerea acidului sulfuric sînt sulful elementar, piritele și sulfurile unor metale neferoase. De importanță mai redusă sînt sulfații de calciu (ghipsul și anhidritul), precum și unele deșeuri de fabricație (sulfatul feros din soluțiile de la decapare, gudroanele acide, hidrogenul sulfurat, bioxidul de sulf rezidual).

Ponderea diverselor materii prime în principalele țări producătoare de acid sulfuric este diferită. Pentru țara noastră materia primă de bază o constituie piritele.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva date mai importante privind diversele materii prime cu sulf.

Sulful elementar. Producția de sulf din țara noastră fiind redusă*, sulful folosit la obținerea acidului sulfuric este importat. În viitorul apropiat cerin-

* Cele aproximativ 10 000 tone sulf care se obțin anual din fazele de cocserie sînt consumate integral de alte sectoare, în special de industria chimică organică.

Scanned with OKEN Scanner

țele de sulf vor fi satisfăcute de zăcămintele de sulf din munții Căliman (Gura Haitii).

Pirita. Piritele reprezintă atît pentru țara noastră cît și pentru alte țări una din materiile prime importante pentru obținerea acidului sulfuric. Pirita pură (FeS_2) conține 53% sulf. Conținutul de sulf din minereurile de pirită variază în limite largi (25—52%), în funcție de impuritățile prezente în zăcămînt. În general, piritele conțin cantități variabile de sulfuri ale unor metale neferoase, cum sînt calcopirita ($FeCuS_2$), blenda (ZnS), galena (PbS), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), mispichelul (FeAsS), precum și carbonați de calciu și magneziu, cuarțul, talcul etc.

Piritele sărace (cu 25—35% sulf) care conțin mult steril și foarte puține elemente utile, pot fi folosite direct la fabricarea acidului sulfuric, după ce în prealabil sînt concasate, în concasoare cu fălci și valțuri, pînă la 4—6 mm.

Minereurile care în afară de pirită conțin diverse sulfuri ale metalelor neferoase sînt prelucrate prin flotație, în scopul separării selective a acestor sulfuri. În general, prin flotație, se obțin concentrate de cupru (conținînd în cea mai mare parte sulfuri de cupru), concentrate de zinc și de plumb. Deșeurile, numite și cozi de flotație, sînt alcătuite în cea mai mare parte din pirită, numită și *pirită de flotație*. Acestea conțin 40—45% sulf și 15—17% apă. Umiditatea provoacă neajunsuri la transport și depozitare. De aceea piritele de flotație se usucă pînă la un conținut de umiditate de 6—8%. Principalele zăcăminte de pirită și minereuri polimetalice din țara noastră se găsesc în munții Dobrogei la Altîn Tepe, în Carpații Răsăriteni la Rodna-Veche și Fundul Moldovei, în Munții Apuseni la Băița, Roșia-Nouă, în Carpații Meridionali la Baia de Aramă, Moldova Nouă.

Gazele de metalurgie. În procesul prelucrării concentratelor de cupru, zinc, plumb în scopul obținerii metalelor respective, rezultă gaze cu conținut variabil de bioxid de sulf, numite gaze de metalurgie, care pot fi folosite direct, sau după o prealabilă concentrare, la fabricarea acidului sulfuric. Pot fi folosite direct, gaze cu un conținut minim de 5,5—6% SO_2.

Sulfații naturali. Principalii sulfați naturali folosiți pentru obținerea acidului sulfuric sînt ghipsul ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) și anhidritul ($CaSO_4$). Deși țara noastră dispune de rezerve importante de sulfat de calciu (Mîneciu-Ungureni, Turda, Corbșori etc.) totuși acesta nu este folosit deocamdată la obținerea acidului sulfuric, datorită nerentabilității procedeului. Fabricile care prelucrează sulfatul de calciu devin rentabile numai la capacități foarte mari de producție. În alte țări (ex. R.D.G., S.U.A. etc.) există cîteva asemenea instalații, intrate de curînd în exploatare, cu rezultate satisfăcătoare.

Sulfatul feros. În industria metalurgică și în uzinele constructoare de mașini se obțin soluții-deșeuri de la decaparea metalelor, ce conțin 2—4% acid sulfuric și circa 25% sulfat feros. Cantități importante de sulfat feros rezultă și în procesul fabricării bioxidului de titan prin procedeul acid. Sulfatul feros separat din soluții poate fi folosit în amestec cu cărbune sau cu pirită la obținerea acidului sulfuric. Cantități importante de sulfat feros rezultă de la Combinatul siderurgic de la Galați.

Gudroanele acide. Acidul sulfuric utilizat pentru rafinarea produselor petroliere trece în deșeurile rafinăriilor sub formă de gudroane acide. Acestea reprezintă un amestec complex de hidrocarburi oxidate și compuși organici sulfonați. Conținutul de acid sulfuric în gudroane variază între 20 și 50%. Prin descompunerea termică a gudroanelor rezultă bioxid de sulf, care poate fi folosit la obținerea acidului sulfuric.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrogenul sulfurat conținut în diverse gaze industriale este oxidat la sulf elementar, care apoi poate fi folosit la obținerea acidului sulfuric. Totuși, în anumite cazuri este mai rentabil ca hidrogenul sulfurat să fie oxidat direct la SO_2 care este folosit în continuare la obținerea acidului sulfuric.

2. COMPOZIȚIA GAZELOR DE ARDERE

Gazele sulfuroase, obținute prin arderea diverselor minereuri cu sulf, conțin bioxid de sulf, oxigen și azot. Procentul de bioxid de sulf, respectiv de oxigen și azot în gaze depinde de natura minereului de sulf și de excesul de aer folosit pentru ardere.

Între concentrația bioxidului de sulf și cea a oxigenului din gazele de ardere există, pentru un minereu dat, o anumită corelație. Pe baza acestei corelații se poate determina direct concentrația oxigenului și azotului atunci cînd se cunoaște concentrația bioxidului de sulf.

Pentru exemplificare se consideră arderea piritei în aer, conform reacției:

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2 \qquad (20)$$

Din reacția 20 se poate constata că o parte din oxigenul din aer servește pentru obținerea bioxidului de sulf, iar o altă parte consumată pentru formarea oxidului feric.

Dacă se notează cu:

r — raportul dintre volumul de oxigen consumat integral și cel consumat pentru formarea bioxidului de sulf (în cazul arderii piritei $r = 11/8 = 1{,}375$);

n — procentul de oxigen în aerul folosit pentru ardere (se consideră $n = 21\%$);

C_{SO_2}, C_{O_2} și C_{N_2} — procentul de bioxid de sulf, oxigen și azot în gazele sulfuroase.

Se poate scrie:

$$100 \text{ volume gaze sulfuroase} = C_{SO_2} + C_{O_2} + C_{N_2} \qquad (21)$$

Volumul de aer v_a necesar pentru obținerea a 100 volume gaze sulfuroase este mai mare decît 100, și anume cu diferența:

$$(rC_{SO_2} - C_{SO_2}),$$

care reprezintă volumul de oxigen suplimentar consumat pentru formarea oxidului feric (Fe_2O_3).

$$v_a = 100 + (rC_{SO_2} - C_{SO_2}) \qquad (22)$$

Volumul de oxigen v_{O_2} conținut în v_a volume aer este egal cu:

$$v_{O_2} = \frac{n}{100} v_a = \frac{n}{100} [100 + (rC_{SO_2} + C_{SO_2})] \qquad (23)$$

Concentrația oxigenului C_{O_2} în gazele arse reprezintă diferența dintre volumul inițial v_{O_2} și cel consumat în procesul arderii, rC_{SO_2}:

$$C_{O_2} = \frac{n}{100}[100 + (rC_{SO_2} - C_{SO_2})] - rC_{SO_2} = n + \left[\frac{n(r-1)}{100} - r\right] C_{SO_2} \qquad (24)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin înlocuirea lui n și r cu valorile respective, rezultă:

$$C_{O_2} = 21 - 1{,}296\, C_{SO_2} \qquad (25)$$

Relația 25 reprezintă, așadar, variația concentrației oxigenului funcție de concentrația bioxidului de sulf din gazele sulfuroase, în cazul arderii piritei în aer. Prin reprezentarea grafică a acestei relații în coordonatele $C_{O_2} - C_{SO_2}$ se obține curba *2* din figura 66.

Pentru reprezentarea grafică a relației 25 se procedează astfel: se înlocuiește C_{SO_2} cu zero, obținîndu-se astfel valoarea maximă pentru C_{O_2}; se înlocuiește apoi C_{O_2} cu zero, obținîndu-se valoarea maximă pentru C_{SO_2}.

Se presupune că concentrația bioxidului de sulf (determinată prin analiză) este de 7%. Din graficul din figura 66 rezultă concentrația oxigenului egală cu 12%. Procentul de azot se află prin diferență, fiind egal cu 100 — 7 — 12 = = 81.

În cazul arderii sulfurilor de cupru, de zinc, de plumb se obține curba *3*, iar în cazul arderii sulfului, curba *1*. Se constată că arderea sulfului este cea mai avantajoasă, întrucît la același conținut de bioxid de sulf (de exemplu 7%) corespunde concentrația maximă de oxigen (circa 14%), ceea ce favorizează procesul ulterior de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid.

Pentru calculele practice este necesară, de asemenea, cunoașterea variației, funcție de concentrația bioxidului de sulf, a volumului gazelor sulfuroase V_g și al aerului necesar arderii V_a.

Dacă se notează cu C_S concentrația (în procente) a sulfului în minereu, atunci volumul gazelor sulfuroase (în Nm^3) rezultat din arderea unui kilogram de minereu poate fi exprimat prin formula:

$$V_g = \frac{Cs/100}{32}\, 22{,}4\, \frac{1}{C_{SO_2}/100} = 0{,}7\, \frac{Cs}{C_{SO_2}}, \qquad (26)$$

unde cifrele 32 și 22,4 reprezintă, respectiv, masa moleculară și volumul molecular al sulfului (vapori).

Volumul de aer necesar obținerii a V_g volume gaze sulfuroase se deduce cu ajutorul regulii de trei simplă, știind că pentru obținerea a 100 volume gaze sulfuroase este necesar un volum de aer egal cu $100 + (rC_{SO_2} + C_{SO_2})$:

$$V_a = \left[\frac{0{,}7}{C_{SO_2}} + 0{,}007\,(r - 1)\right] C_S \qquad (27)$$

În cazul arderii piritei pure $C_S = 53{,}46\%$, relația 26 devine

$$V_g = \frac{37{,}442}{C_{SO_2}} \qquad (28)$$

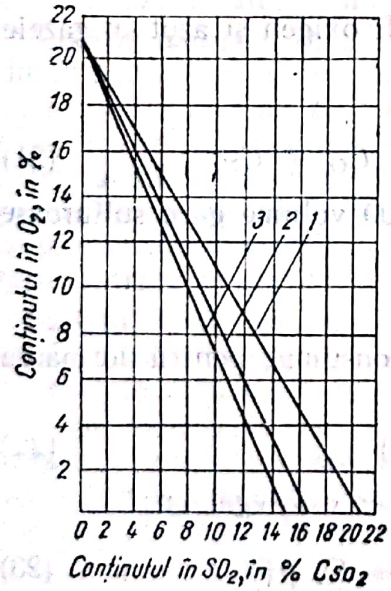


Fig. 66. Variația concentrației oxigenului în funcție de concentrația bioxidului de sulf din gazele de ardere:

1 — arderea sulfului; *2* — arderea piritei; *3* — arderea sulfurilor de cupru, zinc, plumb.

Prin reprezentarea grafică a relațiilor 27 și 28 se obțin curbele din figura 67, care permit determinarea directă a volumului de aer, respectiv de gaze sulfuroase, pentru diverse concentrații ale bioxidului de sulf, în cazul unui minereu cu sulf.

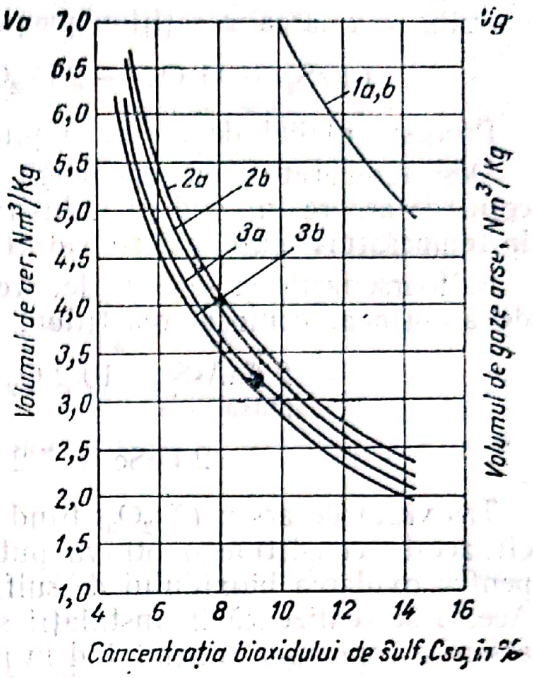


Fig. 67. Variația volumului de aer și volumului de gaze sulfuroase funcție de concentrația bioxidului de sulf din gaze:

1 — arderea sulfului; *2* — arderea piritei; *3* — arderea sulfurii de zinc; *a* — volumul de aer; *b* — volumul de gaze sulfuroase.

3. CHIMISMUL PROCESELOR DE OBȚINERE A BIOXIDULUI DE SULF

După cum s-a arătat, bioxidul de sulf necesar fabricării acidului sulfuric se poate obține prin arderea sulfului, a hidrogenului sulfurat, a diverselor sulfuri metalice, precum și prin disocierea unor sulfați metalici.

a. Arderea hidrogenului sulfurat și a sulfului

Procesele de ardere a hidrogenului sulfurat și a sulfului au loc în fază omogenă, întrucît atît reactanții cît și produsele de reacție prezintă aceeași stare de agregare, și anume sînt gaze. Sulful arde în stare de vapori.

Reacțiile globale de ardere sînt următoarele:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O \qquad (30)$$

$$S(g) + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (31)$$

Temperatura minimă de aprindere a amestecurilor hidrogen sulfurat-aer este de 290°C, iar a vaporilor de sulf în aer, de aproximativ 250°C. Totuși, pentru a se realiza viteze de ardere ridicate, procesele de ardere sînt conduse, în condiții industriale, la temperaturi mult mai mari (800—1 000°C).

Ambele procese fiind exoterme (decurg cu degajare de căldură), arderea are loc fără aport de căldură din exterior,

b. Arderea sulfurilor metalice

Principalele sulfuri metalice folosite pentru obținerea bioxidului de sulf sînt piritele și sulfurile de cupru, zinc și plumb.

Procesul de ardere a piritei decurge printr-o succesiune de reacții, și anume:

$$4\,FeS_2 \rightarrow 4\,FeS + 4\,S(s) \qquad (32)$$

$$4\,S(s) \rightarrow 4\,S(g) \qquad (33)$$

$$4\,S(g) + 4\,O_2 \rightarrow 4\,SO_2 \qquad (34)$$

$$4\,FeS + 7\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2 \qquad (35)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin însumarea reacţiilor parţiale rezultă reacţia globală:

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2 \quad \Delta H = -3415{,}7\ kJ \qquad (36)$$

Procesul global de ardere a piritei este deci exoterm.

Deşi temperatura de aprindere a piritei este de aproximativ 400°C, procesul de ardere în condiţii industriale are loc (din motivele arătate mai sus) la temperaturi mult mai ridicate (700—900°C).

Sulfoarsenurile şi seleniurile, prezente în pirite ca impurităţi, se oxidează, de asemenea, conform reacţiilor:

$$2\ FeAsS + 10/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + As_2O_3 + 2\ SO_2 \qquad (37)$$
(mispichel)

$$2\ FeSe + 7/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\ SeO_2 \qquad (38)$$

Trioxidul de arsen (As_2O_3) fiind volatil rămîne în gazele sulfuroase. Întrucît acesta constituie o otravă puternică pentru catalizatorii folosiţi curent pentru oxidarea bioxidului de sulf, eliminarea lui din gaze este obligatorie. Acesta se realizează în instalaţii speciale de purificare, în care trioxidul de arsen se condensează rămînînd în nămol.

Bioxidul de seleniu (SeO_2) în contact cu bioxidul de sulf din gaze se reduce la seleniu elementar, care se depune în instalaţiile de purificare concomitent cu trioxidul de arsen:

$$SeO_2 + 2\ SO_2 = Se + 2\ SO_3$$

Procesul de ardere a sulfurilor metalelor neferoase decurge conform unor reacţii similare:

$$2\ CuS + 3\ O_2 = 2\ CuO + 2\ SO_2 \qquad (39)$$

$$2\ PbS + 3\ O_2 = PbO + 2\ SO_2 \qquad (40)$$

$$2\ ZnS + 3\ O_2 = 2\ ZnO + 2\ SO_2 \qquad (41)$$

Temperaturile de aprindere ale sulfurilor sînt respectiv (în ordinea reacţiilor) 350, 500, 550°C. Întrucît sulfura de zinc este cea mai puţin reactivă, concentratele zincoase sînt arse, în condiţii industriale, la temperaturi de 750—1 100°C, pentru a se asigura o viteză de reacţie mare. Temperaturile de ardere a concentratelor plumboase nu depăşesc, în general, 700°C pentru a se evita formarea plumbului metalic topit.

c. Disocierea sulfaţilor metalici

Dintre sulfaţii metalici folosiţi ca materie primă pentru obţinerea bioxidului de sulf, mai importanţi sînt sulfaţii de calciu şi de fier.

Sulfatul de calciu se disociază, conform reacţiei:

$$CaSO_4 = CaO + SO_2 + 1/2\ O_2 \quad \Delta H = +979{,}2\ kJ \qquad (42)$$

Reacţia fiind endotermă, este necesar un aport de căldură din exterior. Întrucît temperatura de disociere a sulfatului de calciu este ridicată (1 350—1 400°C), reacţia de disociere se realizează în prezenţa unor substanţe capabile să deplaseze echilibrul reacţiei de la stînga la dreapta prin legarea oxigenului sau a oxidului de calciu rezultaţi conform reacţiei (42). Legarea oxi-

Scanned with OKEN Scanner

genului se realizează în prezența reducătorilor (cum este cărbunele), oxidul de calciu putînd fi legat cu bioxid de siliciu (SiO_2) și trioxidul de aluminiu (Al_2O_3).

$$2\,CaSO_4 + C = 2\,CaO + 2\,SO_2 + CO_2 \quad \Delta H = 566{,}2\ kJ \qquad (43)$$

În prezența cărbunelui temperatura de disociere scade la 900—1 000°C.

Disocierea sulfatului feros începe la temperaturi mai joase (560—580°C), fiind favorizată de asemenea de prezența reducătorilor, cum sînt cărbunele, sulful, sulfura de fier etc.:

$$2\,FeSO_4 + C = 2\,FeO + 2\,SO_2 + CO_2 \qquad (44)$$

$$2\,FeSO_4 + S = 2\,FeO + 3\,SO_2 \qquad (45)$$

$$3\,FeSO_4 + FeS = 4\,FeO + 4\,SO_2 \qquad (46)$$

Oxidul feros rezultat trece în oxid feric:

$$4\,FeO + O_2 = 2\,Fe_2O_3 - 137{,}4\ kcal \qquad (47)$$

4. PROCEDEE INDUSTRIALE DE OBȚINERE A GAZELOR SULFUROASE

Gazele sulfuroase se obțin prin arderea sau calcinarea materiilor prime cu sulf în utilaje speciale denumite **cuptoare**. Forma constructivă a cuptoarelor depinde atît de natura și caracteristicile materiei prime cît și de anumite condiții de calitate impuse materialului prăjit și gazelor rezultate (de exemplu gradul de desulfurare, gradul de dezarseniere, concentrația bioxidului de sulf etc.).

a. Cuptoare pentru arderea sulfului

Arderea sulfului se realizează în mai multe faze succesive, și anume: topirea sulfului, vaporizarea și arderea vaporilor în prezența oxigenului în aer.

După modul de realizare a acestor faze se deosebesc diverse tipuri de cuptoare, și anume:

1) Cuptoare, în care topirea, vaporizarea și arderea vaporilor de sulf se realizează simultan, într-o singură cameră de combustie.

2) Cuptoare în care topirea se realizează în utilaje separate, sulful topit fiind apoi introdus continuu, împreună cu aerul, în camera de combustie unde au loc procesele de vaporizare și ardere.

Instalațiile din cea de a doua categorie sînt mai utilizate, întrucît asigură o alimentare constantă a cuptoarelor cu sulf lichid și aer. Una din variantele moderne ale acestui tip de utilaje o constituie *cuptoarele cu ardere prin pulverizare*. Pulverizarea se realizează cu ajutorul aerului. Cel mai frecvent se utilizează pulverizarea cu aer la diferite presiuni (2—6 at.). Datorită pulverizării, procesul de ardere a sulfului se intensifică, realizîndu-se astfel productivități ridicate și încărcări termice mari care favorizează recuperarea avansată a căldurii.

În figura 68 este prezentată schema unui cuptor de ardere prin pulverizare. Acesta constă dintr-o cameră de ardere cilindrică de oțel *1*, căptușită cu cărămizi refractare *2* și izolante *3*. Cuptorul este prevăzut cu șicanele *4*, care au

Scanned with OKEN Scanner

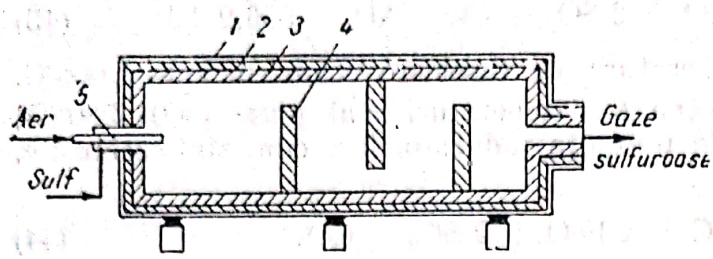


Fig. 68. Schema unui cuptor orizontal cu şicane pentru arderea sulfului:

1 — manta metalică; *2* — căptuşeală de cărămidă refractară; *3* — căptuşeală izolantă; *4* — şicane; *4* — injector pentru sulf.

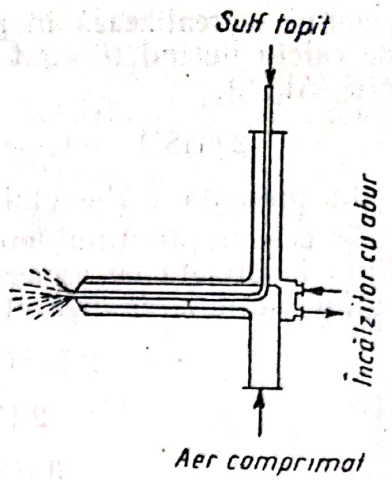


Fig. 69. Injector pentru sulf.

scopul de a asigura un timp de contact suficient de mare între vaporii de sulf şi aer. Sulful este topit în instalaţii speciale cu ajutorul aburului. De aici sulful este trimis în cuptor, fiind pulverizat, cu ajutorul injectorului *5*, în spaţiul de ardere al cuptorului. Aerul necesar pulverizării şi arderii sulfului se introduce prin acelaşi injector (fig. 69). Injectorul este prevăzut cu o manta cu abur care asigură menţinerea sulfului în stare topită, la aproximativ 150°C (temperatură la care viscozitatea sulfului este minimă).

Arderea sulfului are loc la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 000°C, obţinîndu-se gaze cu un conţinut ridicat de bioxid de sulf (10—12%).

Cuptoarele de acest tip pot fi folosite, de asemenea, pentru arderea hidrogenului sulfurat.

b. Cuptoare pentru arderea piritei şi a altor sulfuri

Cuptoare mecanice polietajate. Cuptoarele de acest tip se folosesc în special pentru prăjirea piritei concasate sau în amestec cu pirita flotată, putînd fi adaptate şi pentru prăjirea altor sulfuri metalice.

Cuptoarele mecanice (fig. 70) sînt confecţionate dintr-o manta cilindrică de oţel *1*, căptuşită în interior cu cărămidă refractară *2*. Cuptorul este prevăzut cu mai multe etaje (variind între *7* şi *11*) despărţite prin platforme (vetre) de cărămidă refractară *3*, încastrate în zidăria peretelui cuptorului. Platformele impare sînt prevăzute cu orificii laterale *4*, iar platformele pare cu cîte un orificiu inelar central *5*. Prin centrul cuptorului trece un ax de oţel *6* pe care sînt montate, la nivelul fiecărei platforme, braţe de fontă *7* prevăzute cu dinţi demontabili care au drept scop să asigure deplasarea piritei de la periferie spre centru pe etaje pare, respectiv de la centru spre periferie pe etajele impare. Sensul deplasării se asigură prin înclinarea corespunzătoare a dinţilor. Axul este antrenat de motorul *8* prin intermediul unui sistem de transmisie *9—11*.

Pentru a evita deformarea axului şi a braţelor datorită solicitărilor termice, acestea sînt răcite cu aer (fig. 71). Aerul necesar răcirii este introdus cu ajutorul unui ventilator.

Alimentarea cuptorului se face cu ajutorul buncărului *12*. Materialul prăjit (cenuşa) este evacuat pe la partea inferioară a cuptorului prin jgheabul *13*.

Scanned with OKEN Scanner

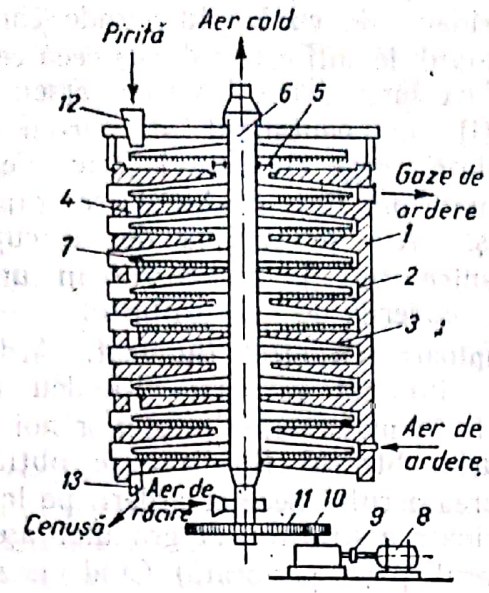


Fig. 70. Cuptor metalic polietajat:

1 — manta de oțel; *2* — cărămidă refractară; *3* — vatră; *4*, *5* — orificii; *6* — axul cuptorului; *7* — braț demontabil; *8* — motor; *9*, *10*, *11* — sistem de acționare-transmisie; *12* — buncăr de alimentare; *13* — evacuarea cenușii.

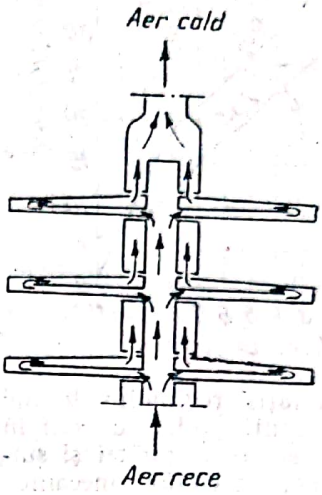


Fig. 71. Schema circuitului de răcire în brațele și axul cuptorului mecanic.

Aerul necesar arderii este introdus prin orificii laterale circulînd de jos în sus, în contracurent cu materialul solid, îmbogățindu-se treptat în bioxid de sulf. Circulația gazelor are loc prin aceleași orificii prin care se asigură căderea piritei de pe un etaj pe altul.

Gazele sulfuroase părăsesc cuptorul printr-o conductă colectoare situată sub platforma de uscare.

Regimul termic al cuptoarelor se alege astfel încît să se asigure o productivitate cît mai mare și o calitate corespunzătoare a gazelor și a cenușii. Acest regim este determinat de natura materiei prime și de gradul de desulfurare impus. Pentru exemplificare, în figura 72 este reprezentată variația regimului termic concomitent cu variația conținutului de sulf în cenușă, în cazul arderii piritei și a sulfurii de zinc. Se constată că pentru prăjirea sulfurii de zinc care, după cum s-a arătat, este mai puțin reactivă decît pirita, sînt necesare temperaturi mai ridicate. În timp ce în cazul arderii piritei se urmărește realizarea unui grad de desulfurare cît mai avansat, arderea sulfurii de zinc poate fi incompletă, sulful rămas în cenușă fiind necesar fazei următoare de prăjire aglomerantă (aglomerarea este operația premergătoare reducerii oxidului de zinc la zinc metalic).

Excesul de aer necesar arderii trebuie astfel ales, încît concentrația bioxidului de sulf din gazele sulfuroase să fie de aproximativ 7%. Întrucît contactul dintre aer și particulele solide este insuficient, cu toate că materialul este continuu amestecat (greblat), viteza de ardere, respectiv productivitatea cuptoarelor mecanice este relativ scăzută (maximum 0,3 t pirită/m² zi).

Cuptoarele de acest tip prezintă însă avantajul că permit realizarea unui grad de dezarseniere ridicat, astfel încît cenușa (Fe_2O_3) liberă de arsen poate fi folosită ca minereu de fier. Dezarsenierea avansată este posibilă datorită mediului puternic reducător (în special pe etajele

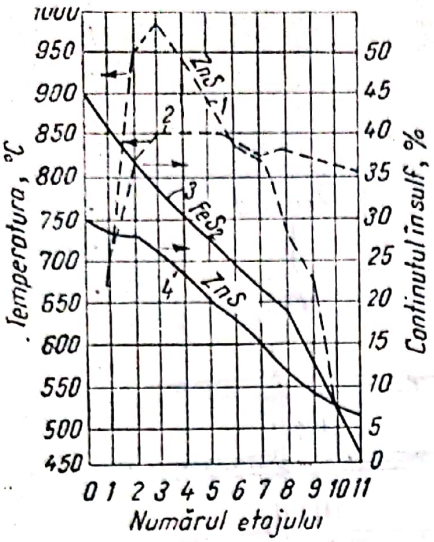


Fig. 72. Variația regimului termic mediu și a conținutului de sulf în procesul de ardere a piritei și sulfurii de zinc, în cuptor mecanic

1, 2 — variația temperaturii; *3, 4* — variația conținutului de sulf.

superioare ale cuptorului, unde conținutul în bioxid de sulf este ridicat) ceea ce împiedică oxidarea trioxidului de arsen (As_2O_3) volatil la pentaoxid de arsen (As_2O_5) nevolatil, care cu oxidul feric (Fe_2O_3) dă arseniat de fier ($FeAsO_4$) ce rămîne în cenușă. Așa se explică de ce cuptoarele mecanice sînt încă folosite în unele fabrici moderne de acid sulfuric.

Cuptoare cu strat fluidizat. Arderea în strat fluidizat este un procedeu modern, folosit în majoritatea fabricilor noi de acid sulfuric. Stratul fluidizat se obține prin suflarea aerului necesar arderii pe la partea inferioară a stratului de granule, așezate pe grătarul (placa perforată). Cînd viteza aerului depășește o anumită valoare w_m, denumită viteză minimă de fluidizare, începe agitarea particulelor, stratul căpătînd aspectul unui lichid în fierbere. Prin această agitare se realizează un contact intim între aer și particulele de sulfură, arderea acestora fiind astfel mult mai intensă decît în cazul cuptoarelor mecanice.

Viteza minimă de fluidizare poate fi stabilită cu ajutorul relației:

$$w_m = \frac{1}{A}\varphi^2 \frac{d^2}{\mu}(\rho_1 - \rho_g)\frac{\varepsilon_m^2}{1-\varepsilon_m} g, \qquad (48)$$

în care:

ρ_s și ρ_g reprezintă, respectiv, densitatea particulelor și a gazului, în daN s²/m⁴;
d — diametrul particulei, în m;
μ — viscozitatea dinamică a gazului, în daNs/m²;
φ — factorul de formă [1];
A — coeficient variind între 180 și 200;
ε_m — fracție medie de goluri a stratului;
g — accelerația gravitației, în m/s².

Relația 48 arată că viteza de fluidizare crește cu pătratul diametrului particulei. Rezultă că, prin folosirea unor particule de diametre mari se obțin viteze de fluidizare mari. Pentru o secțiune S a cuptorului dată, debitul de aer V_a crește proporțional cu viteza:

$$V_a\ [m^3/s] = w[m/s]S[m_2] \qquad (49)$$

Proporțional cu debitul de aer crește și cantitatea de sulfură arsă în unitatea de timp. Rezultă deci, în ultimă instanță, că cu cît particulele de sulfură sînt mai mari, cu atît productivitatea cuptorului este mai mare. Această creștere nu este însă nelimitată, deoarece cu creșterea diametrului parti-

[1] $\varphi = 4{,}87\frac{v^{2/3}}{S}$, unde V este volumul particulei, S suprafața particulei.

culelor scade viteza de ardere a acestora și în consecință crește timpul necesar arderii complete a particulelor, denumit și *timp de staționare.*

Timpul de staționare mediu a particulelor în strat fluidizat poate fi determinat cu ajutorul relației:

$$\tau_m = \frac{V_s}{W_s} = \frac{SH}{W_s}, \qquad (50)$$

în care:

τ_m este timpul mediu de staționare, în s;
V_s — volumul stratului fluidizat, în m³;
W_s — debitul (volumetric) de alimentare a cuptorului cu sulfură, în m³/s;
S — secțiunea cuptorului, în m²;
H — înălțimea cuptorului, în m.

Din relația 50 rezultă că pentru un timp de staționare τ_m dat și o secțiune a cuptorului S dată, creșterea debitului de alimentare W_s, respectiv a productivității, duce la mărirea corespunzătoare a înălțimii stratului fluidizat H. Aceasta poate duce însă la o mărire excesivă a pierderii de presiune în strat, deci la un consum prea mare de energie. În consecință diametrul particulelor nu poate crește peste o anumită limită. În practică această limită este de 5—6 mm.

În figura 73 este prezentată schema unei instalații cu strat fluidizat. Cuptorul se compune dintr-un corp cilindric de oțel căptușit cu cărămizi refractare. Pirita (sau alt material cu sulf) se introduce continuu în cuptor cu ajutorul alimentatorului *4*, unde vine în contact cu aerul introdus cu ajutorul suflantei *1*. O fracțiune din particulele arse este evacuată prin preaplinul *6*, restul particulelor arse fiind antrenate și evacuate odată cu gazele sufluroase pe la partea superioară a cuptorului.

Căldura degajată în procesul arderii este preluată în cea mai mare parte de către apa care circulă prin serpentinele *8* imersate în stratul fluidizat și prin serpentinele *10*, introduse într-unul din compartimentele recuperatorului de căldură. Aburul este format în serpentinele *9* pe seama căldurii gazelor sulfuroase care ies din cuptor.

Temperatura de ardere variază în funcție de natura materiei prime. În cazul piritelor aceasta variază între 700 și 900°C.

În cuptoarele cu strat fluidizat pot fi arse atît piritele de flotație avînd diametrul particulelor mici (pînă la 0,2 mm) cît și piritele concasate (cu diametrul maxim de 6 mm). În acest din urmă caz, datorită vitezei de fluidizare ridicate se obțin productivități foarte mari (circa 30 t pirită/m² zi). În cazul arderii piritei de flotație se obțin, din motivele arătate mai sus, productivități mai mici (circa 15 t pirită/m² zi).

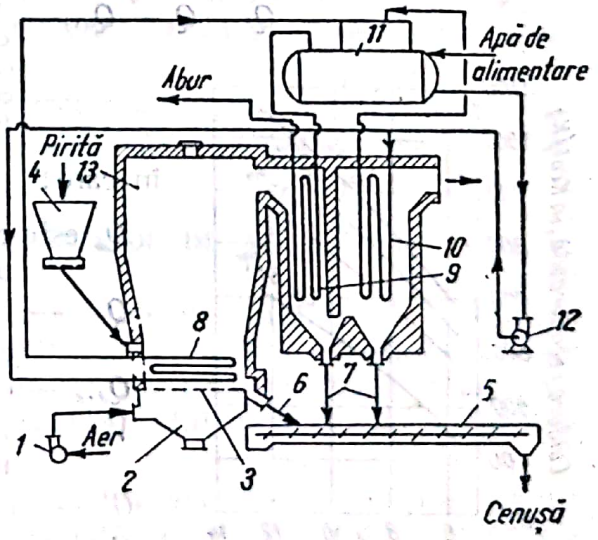


Fig. 73. Schema instalației de prăjire în strat fluidizat tip BASF:

1 — suflantă; *2* — cameră de aer; *3* — grătar; *4* — alimentator cu taler; *5* — transportor de cenușă; *6*, *7* — conducte pentru evacuarea cenușii; *8*, *10* — țevi fierbătoare (preîncălzitor); *9* — supraîncălzitor de abur; *11* — separator de abur; *12* — pompă de apă; *13* — spațiu de liniștire.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită vitezelor de ardere mari, în cuptoarele cu strat fluidizat se obțin gaze concentrate conținînd 11—12% SO_2.

Datorită avantajelor menționate, stratul fluidizat este foarte răspîndit în tehnica proceselor de ardere.

c. Recuperarea căldurii de ardere

În procesul prăjirii minereurilor cu sulf rezultă o cantitate importantă de căldură, din care o mare parte poate fi recuperată prin producerea de abur. Prin recuperarea căldurii se realizează o creștere a eficienței economice a instalației, respectiv o reducere a costului acidului sulfuric.

Eficiența recuperării căldurii depinde, în special, de intensitatea transferului caloric de la sursa caldă spre serpentinele prin care circulă apa de răcire și de concentrația bioxidului de sulf în gazele sulfuroase.

Din punctul de vedere al intensității transferului caloric arderea în strat fluidizat este deosebit de avantajoasă, întrucît coeficientul de transfer caloric de la stratul fluidizat la serpentinele cu apă este mare, putînd atinge în anumite condiții 1000—1 300 kJ/m²·h·grd, în timp ce coeficientul de transfer de la gazele sulfuroase la serpentine este de numai 80—100 kJ/m²·h·grd. În consecință suprafața serpentinelor (recuperatoarelor de căldură) din stratul fluidizat va fi mult mai mică, în comparație cu aceea a recuperatoarelor aflate în contact direct cu gazele calde.

Cantitatea de căldură recuperabilă este cu atît mai mare cu cît concentrația bioxidului de sulf este mai mare, deoarece cu creșterea concentrației bioxidului de sulf scade volumul de gaze și în consecință scade și cantitatea de căldură care se pierde odată cu gazele care părăsesc instalația. Acest lucru rezultă din diagrama din figura 74.

Relația generală a bilanțului caloric în cazul arderii minereurilor de sulf este de forma:

$$Q_c - Q_v - Q_{a,r} = \underbrace{V_g C_{p,m} t_g}_{\substack{\text{căldura}\\ \text{conținută}\\ \text{în gaze}}} + \underbrace{G C_{cen} . t_s .}_{\substack{\text{căldura}\\ \text{conținută}\\ \text{în cenușă}}} \qquad (51)$$

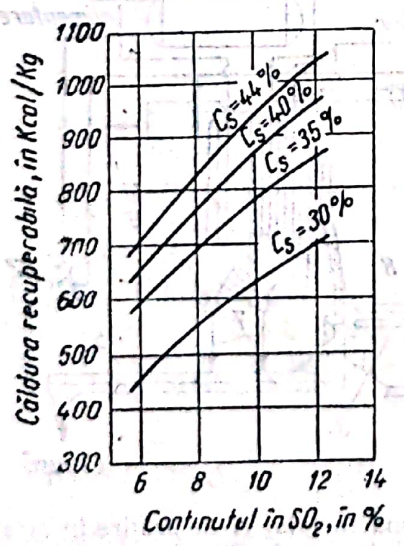


Fig. 74. Variația cantității de căldură recuperabilă, funcție de concentrația bioxidului de sulf, pentru diferite concentrații de sulf și pirită.

în care:

Q_c este căldura efectivă de ardere a minereului, în kJ/kg;

Q_v — căldura cedată pentru vaporizarea apei și încălzirea vaporilor, în kJ/kg;

$Q_{a,r}$ — căldura pierdută prin radiație, în kJ/kg;

V_g — volumul gazelor sulfuroase, în m³/kg minereu ars;

G — cantitatea de cenușă, în kg/kg minereu;

$C_{p,m}$ — căldura specifică medie a gazelor, în kJ/m³·grd;

C_{cen} — căldura specifică a cenușii, în kJ/kg·grd;

t_g — temperatura gazelor de ardere la ieșirea din cuptor, °C;

t_s — temperatura cenușii, în °C.

Scanned with OKEN Scanner

Căldurile efective de ardere Q_e a diverşilor compuşi cu sulf pot fi deduse din ecuaţiile termochimice 32—41.

Căldura Q_r consumată pentru vaporizarea apei şi încălzirea vaporilor creşte cu conţinutul în umiditate. În general, umiditatea minereului nu trebuie să depăşească 6—8%.

Căldura pierdută prin radiaţie $Q_{d,r}$ depinde de regimul termic, capacitatea şi construcţia cuptorului variind între 3 şi 8% din cantitatea totală de căldură.

Volumul gazelor sulfuroase V_g depinde de volumul de bioxid de sulf rezultat, v_{SO_2}, şi de concentraţia acestuia C_{SO_2};

$$V_g = \frac{v_{SO_2}}{C_{SO_2}} 100. \tag{52}$$

Numai o parte din căldura conţinută în gazele de ardere şi în cenuşă poate fi recuperată. Cantitatea de căldură recuperată este cu atît mai mare cu cît temperatura gazelor care părăsesc recuperatorul de căldură este mai mică. Această temperatură nu poate fi coborîtă în general sub 350—320°C pentru a nu provoca condensarea acidului sulfuric care se poate forma din cantităţile mici de trioxid de sulf existent în gazele sulfuroase şi vaporii de apă. De asemenea, cantitatea de căldură recuperabilă creşte cu scăderea temperaturii cenuşii.

Dacă se notează cu $Q_{r,g}$ căldura recuperată din gaze şi cu $Q_{r,s}$ căldura recuperată din solid (cenuşă) şi presupunînd că gazele părăsesc recuperatorul cu temperatura de 350°C, relaţia generală 51 poate fi scrisă sub forma:

$$Q_c - Q_v - P_{d,r} = \underbrace{V_g C_{p,m} (t_g - 350)}_{Q_{r,g}} + \underbrace{V_g C_{p,m} 350}_{Q_{d,g}} + Q_{r,s} + \underbrace{G C_{cen} t_s}_{Q_{d,s}}, \tag{53}$$

în care $Q_{d,g}$ şi $Q_{d,s}$ reprezintă căldura pierdută cu gazele care părăsesc recuperatorul de căldură, respectiv cea pierdută cu cenuşa evacuată din cuptor. Relaţia 53 reprezintă ecuaţia bilanţului termic în cazul arderii minereului în strat fluidizat.

Relaţia 51 permite construirea diagramelor de tipul celei din figura 74 pe baza cărora poate fi dedusă direct cantitatea totală de căldură recuperabilă.

5. PURIFICAREA ŞI USCAREA GAZELOR DE ARDERE

Gazele sulfuroase rezultate din arderea diferitelor minereuri cu sulf antrenează praf (cenuşă) şi unele impurităţi provenite din minereu, cum sînt trioxidul de arsen, seleniu etc. Praful şi impurităţile din gaze provoacă înfundarea conductelor, impurificarea acidului şi otrăvirea catalizatorului folosit pentru conversia bioxidului de sulf la trioxid.

Cantitatea de praf antrenată depinde de fineţea materialului ars şi de modul de ardere a minereului. Astfel, gazele sulfuroase provenite din cuptoarele mecanice conţin, în mod obişnuit, aproximativ 10g praf/m³, în timp ce gazele rezultate prin arderea minereului în strat fluidizat pot conţine pînă la 180 g praf/m³.

Purificarea gazelor sulfuroase se realizează în două etape: în prima etapă are loc aşa-numita purificare uscată, al cărei scop principal constă în reţinerea prafului. În a doua etapă se realizează purificarea umedă, denumită

și purificare specială, prin care se urmărește eliminarea arsenului, seleniului și a ceții de acid sulfuric care se formează chiar în procesul purificării umede în urma reacției dintre vaporii de apă și trioxidul de sulf aflat în cantități foarte mici în gaze.

După purificarea umedă, gazele conțin vapori de apă; aceștia în contact cu trioxidul de sulf formează în continuare acid sulfuric care distruge conductele și catalizatorul.

Eliminarea apei se realizează prin uscarea gazelor cu acid sulfuric concentrat.

a. Purificarea uscată a gazelor sulfuroase

Purificarea uscată a gazelor sulfuroase se realizează în două trepte: în prima treaptă sînt reținute particulele mari de praf, folosindu-se în acest scop *procedee mecanice* de desprăfuire, în cea de a doua sînt reținute particulele mai fine prin procedee de desprăfuire electrice.

Desprăfuirea prin procedee mecanice. Procedeele mecanice pot fi clasificate în procedee bazate pe acțiunea forței gravitaționale, pe fenomenul de inerție și pe acțiunea forței centrifuge. Ultimele s-au dovedit a fi cele mai eficiente, fiind de aceea și cele mai răspîndite.

Utilajele de desprăfuire construite pe principiul forței centrifuge se numesc *cicloane*.

Principiul de funcționare al cicloanelor reiese din figura 75. Prin introducerea tangențială, cu o viteză suficient de mare, a gazelor ce urmează a fi desprăfuite prin racordul *3*, acestea capătă o mișcare circulară, dezvoltînd o forță centrifugă sub acțiunea căreia particulele de praf sînt aruncate spre pereții ciclonului *1* căzînd apoi în colectorul conic *4*. Gazele desprăfuite ies din ciclon prin tubul central *2*.

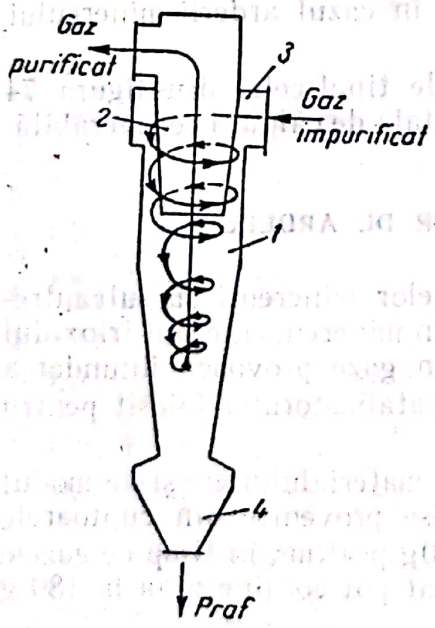


Fig. 75. Ciclon:
1 — corp cilindric; *2* — tub central; *3* — ștuț pentru intrarea gazelor; *4* — colector de apă.

Forța centrifugă care ia naștere în ciclon se calculează cu relația:

$$F = \frac{mv^2}{R} = \frac{G}{g}\frac{v^2}{R}, \qquad (54)$$

în care:

F este forța centrifugă, în daN;
v — viteza periferică a gazului, în m/s;
G — greutatea perticulelor de praf, în daN;
g — accelerația terestră, în m/s²;
R — raza ciclonului, în m;
m — masa particulei, în daN s²/m.

Din relația 54 se vede că desprăfuirea este cu atît mai bună cu cît masa particulelor și viteza gazului sînt mai mari și cu cît raza ciclonului este mai mică. Viteza gazului nu poate totuși crește peste o anumită limită (circa 20 m/s), deoarece o viteză prea mare produce antrenarea particulelor de praf depuse.

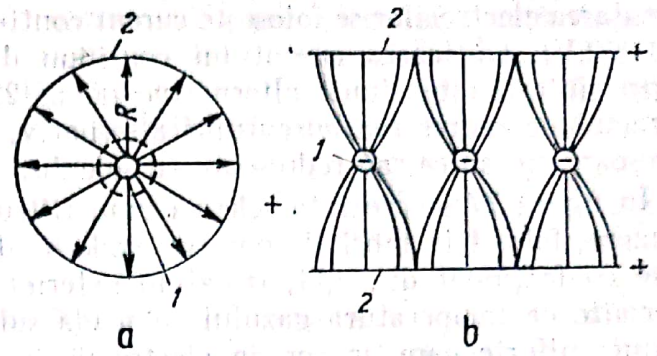


Fig. 76. Schema distribuției liniilor de forță într-un cîmp electric neomogen;
a — electrod de depunere cilindric; *b* — electrozi de depunere plăci.
1 — electrozi coronă; *2* — electrozi de depunere.

Desprăfuirea în filtre electrice se bazează pe fenomenul de ionizare al gazelor, fenomen care se produce atunci cînd gazul trece printr-un cîmp electric neomogen suficient de puternic.

Cîmpul electric neomogen se poate forma sub un tub metalic *2* de rază R și un fir metalic *1* de rază r (fig. 76), cărora li se aplică o tensiune U. Liniile de forță ale cîmpului electric sînt distribuite sub formă de raze, densitatea lor descrescînd de la centru spre periferie, ceea ce face ca valoarea cîmpului electric să descrească și ea de la centru spre periferie.

Modul de descreștere a cîmpului electric de la centru spre periferie în funcție de distanța x este dat de relația:

$$E_x = \frac{U}{23x \lg \frac{R}{r}} \text{ [V/cm]}, \qquad (55)$$

în care U este tensiunea aplicată electrozilor, în V;

x — distanța de la centru pînă la un punct oarecare în care valoarea cîmpului electric este E_x, în cm.

Se vede că dacă x este destul de mic, valoarea E poate deveni suficient de mare pentru a produce ionizarea gazului. Ionizarea se produce, așadar, numai într-un spațiu redus de rază x situat în jurul electrodului, denumit și spațiu de ionizare, marcat printr-o luminescență caracteristică, care poate fi observată și cu ochiul liber (efect corona).

În urma ionizării gazului se formează electroni liberi, foarte mobili și ioni pozitivi. Dacă electrodul central este polarizat negativ, electronii formați în spațiul de ionizare vor fi respinși spre periferie, formînd cu moleculele de gaz ioni negativi care sînt atrași de peretele tubului exterior, polarizat pozitiv. În drumul lor ionii negativi electrizează particulele de praf. O dată ajunse la peretele tubului exterior (încărcat pozitiv) acestea își pierd sarcina electrică (prin neutralizare) și se depun. De aceea tubul exterior se mai numește și electrod de depunere.

Pentru ca pe peretele tubului să nu se depună un strat prea gros de praf, care ar duce la înrăutățirea procesului de desprăfuire, electrodul exterior este lovit periodic cu ciocane speciale, provocîndu-se astfel scuturarea prafului.

Filtrele electrice folosite în instalații industriale conțin un număr mare de asemenea perechi de electrozi, montați în diverse moduri. Electrozii de depunere (exteriori) sînt confecționați adesea din site metalice. Pentru ali-

Scanned with OKEN Scanner

mentarea electrozilor se foloseşte curent continuu de înaltă tensiune (50 000 — 70 000 V). Obţinerea curentului continuu de înaltă tensiune se realizează prin ridicarea tensiunii alternative de la 220—250 V la 50 000—70 000 V, urmată de redresarea curentului alternativ, folosindu-se, în acest scop, redresoare mecanice sau redresoare cu seleniu.

În figura 77 se prezintă schema unui filtru electric cu trei cîmpuri de depunere, folosit în fabricile noastre moderne de acid sulfuric. Corpul filtrului este confecţionat din oţel, izolat în exterior cu vată de sticlă pentru a nu permite ca temperatura gazului să scadă sub punctul de condensare al acidului sulfuric care ar coroda electrozii.

Gazele sulfuroase intră prin conducta *1*, trec prin plăcile de distribuţie *2* şi scaldă electrozii *5* şi *7* confecţionaţi din oţel. Praful reţinut pe electrozii de depunere *7* este colectat apoi în colectoarele *4*. Gazul desprăfuit iese prin conducta *12*, fiind dirijat apoi în instalaţia de purificare umedă. La ieşirea din conducta *12* conţinutul de praf în gaze este de 0,25 g/m³.

b. Purificarea umedă

Purificarea umedă, numită şi *purificare specială*, are drept scop reţinerea ultimelor cantităţi de praf, a diverselor impurităţi provenite din materia primă (As_2O_3, Se etc.), precum şi a ceţii de acid sulfuric formată în procesul răcirii gazelor.

Reţinerea prafului se realizează prin spălare cu soluţii de acid sulfuric de diverse concentraţii cînd are loc reţinerea trioxidului de arsen şi a seleniului (fig. 78).

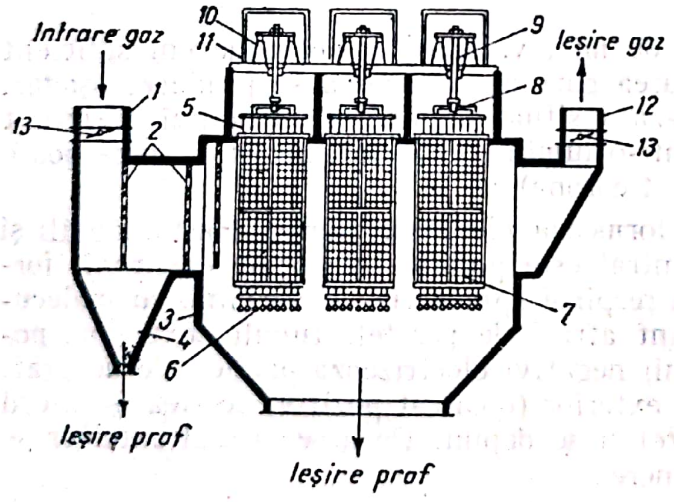


Fig. 77. Schema unui filtru electric uscat cu trei cîmpuri de depunere:

1 — conductă pentru intrarea gazelor; *2* — plăci de distribuţie a gazelor; *3* — corpul filtrului electric; *4* — colector de praf; *5* — electrod corona; *6* — greutăţi adiţionale; *7* — electrod de depunere; *8* — tijă pentru susţinerea electrozilor corona; *9* — tuburi izolatoare de cuarţ; *10* — izolatoare pentru susţinere; *11* — cutie de izolaţie; *12* — conductă de ieşire pentru gaz; *13* — clapetă pentru reglarea debitului.

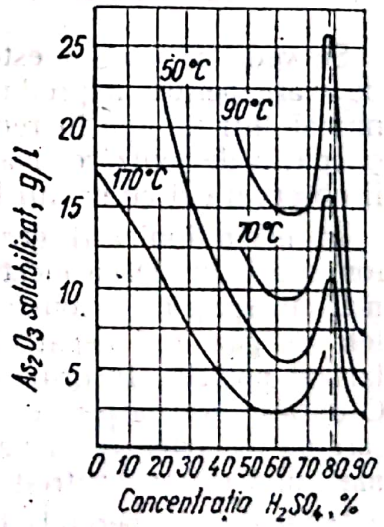


Fig. 78. Variaţia solubilităţii trioxidului de arsen, funcţie de concentraţia acidului sulfuric, la diferite temperaturi.

Scanned with OKEN Scanner

Eliminarea acestor compuşi din gazele sulfuroase este îngreuiată de apariţia ceţii. Ceaţa se formează datorită răcirii bruşte a gazelor, cînd vaporii de acid sulfuric, rezultaţi din bioxid de sulf şi apa prezentă în gaze condensează în volum înglobînd şi particulele solide de trioxid de arsen şi seleniu.

Ceaţa de acid sulfuric provoacă coroziunea utilajelor şi favorizează formarea sulfatului feros care se depune pe suprafaţa catalizatorului, distrugîndu-l. Evacuarea acesteia în atmosferă odată cu gazele care părăsesc instalaţia este interzisă de normele de tehnica securităţii. Întrucît ceaţa se absoarbe foarte greu, reţinerea acesteia se realizează în filtrele electrice umede.

Instalaţia de purificare umedă folosită în majoritatea fabricilor moderne de acid sulfuric pe bază de pirită (fig. 79) se compune din turnul de spălare-răcire *1*, stropit cu acid sulfuric diluat (18—20%), răcitoarele de gaz *2* (montate în paralele) şi filtrele electrice umede *3*. În turnul *1* are loc spălarea gazelor de ultimele cantităţi de praf şi absorbţia parţială a trioxidului de arsen şi bioxidului de seleniu. În răcitorul de gaz *2* are loc condensarea trioxidului de arsen care nu a fost reţinut în acidul de spălare. Acesta se depune pe serpentinele răcitorului, răcite cu apă, de unde se îndepărtează periodic prin spălare. În filtrele electrice umede se reţine cea mai mare parte a ceţii de acid sulfuric.

Eliminarea impurităţilor reţinute în acidul de spălare se realizează în decantorul *4* şi răcitoarele *5* unde, datorită răcirii, se depune şi trioxidul de arsen dizolvat în acidul sulfuric. Acidul astfel purificat se recirculă cu ajutorul pompei centrifuge *8*.

Depunerea ceţii în filtrele electrice umede are loc după acelaşi principiu folosit pentru depunerea prafului în filtrele electrice uscate. Picăturile de

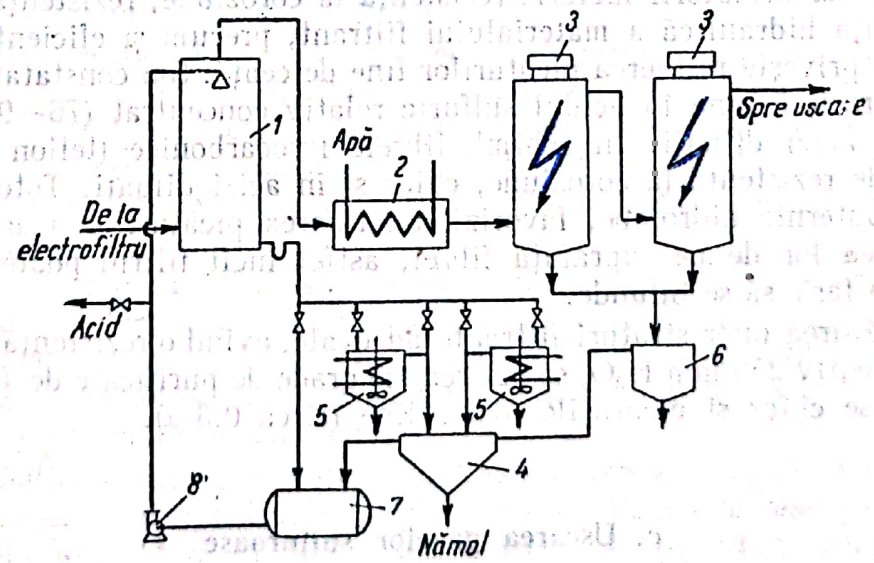


Fig. 79. Schema instalaţiei de purificare specială, în cazul gazelor sulfuroase cu un grad de desprăfuire uscată relativ avansat (0,1—0,2 g/m³):

1 — turn de spălare-răcire; *2* — răcitor indirect de gaze; *3* — filtre electrice umede; *4* — decantor; *5* — răcitor de acid cu agitator; *6* — colector tampon de acid; *7* — colector de acid; *8* — pompă centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner

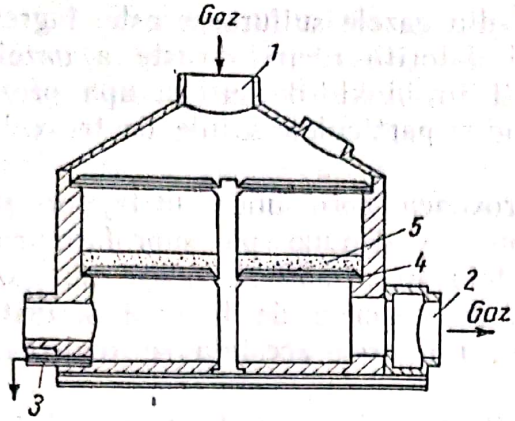


Fig. 80. Filtru de gaz cu masă filtrantă din fibre de sticlă:
1 — ştuţ pentru intrarea gazului *2* — ştuţ pentru ieşirea gazului; *3* — ştuţ pentru scurgerea acidului; *4* — grătare de distribuţie; *5* — masă filtrantă.

ceaţă încărcate cu electricitate ca urmare a ionizării gazelor sînt atrase spre electrodul de depunere, în contact cu care îşi pierd sarcina electrică şi se depun.

Viteza de depunere creşte cu creşterea picăturilor de ceaţă. Mărirea picăturilor se realizează prin umezirea gazelor, umezire care se produce în procesul spălării gazelor cu acid sulfuric diluat, în turnul *1* (v. fig. 79).

Tensiunea de alimentare a filtrelor electrice umede este de 45 000—50 000 V. Pentru a proteja electrozii centrali de acţiunea corosivă a ceţii de acid sulfuric, aceştia se acoperă cu un strat de plumb.

În locul filtrelor electrice umede au fost experimentate în unele fabrici de acid sulfuric filtre de gaz obişnuite, în care masa filtrantă este alcătuită din fibre speciale de sticlă sau teflon (fig. 80). Asemenea filtre sînt mai ieftine şi mai eficiente decît filtrele electrice umede, putînd reţine satisfăcător picături de ceaţă foarte fine (0,3—0,4 μ).

La alegerea materialului filtrant şi a formei constructive a filtrelor se iau în considerare următorii factori: rezistenţa la coroziune, rezistenţa mecanică şi rezistenţa hidraulică a materialului filtrant, precum şi eficienţa acestuia în ceea ce priveşte reţinerea picăturilor fine de ceaţă. S-a constatat că fibrele de sticlă rezistă bine în acidul sulfuric relativ concentrat (76—98%) şi nu rezistă la acizi diluaţi. În schimb fibrele fluocarbonice (teflon FEP) sînt deosebit de rezistente la coroziune, chiar şi în acizi diluaţi. Totodată acestea sînt puternic hidrofobe, favorizînd formarea picăturilor mari de ceaţă şi scurgerea lor de pe suprafaţa fibrei, astfel încît filtrul poate funcţiona mult timp fără să se înfunde.

Prin folosirea unor straturi filtrante adecvate, avînd o rezistenţă hidraulică de aproximativ 250 mm H_2O, se pot realiza grade de purificare de peste 99%, reţinîndu-se chiar şi picăturile foarte fine (circa 0,3 μ).

c. Uscarea gazelor sulfuroase

După purificarea umedă, gazele sulfuroase conţin vapori de apă. Prezenţa acestora favorizează, în continuare, formarea ceţii de acid sulfuric, respectiv procesele de distrugere ale instalaţiei şi catalizatorului menţionate mai înainte.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul în vapori de apă al gazelor sulfuroase crește cu temperatura (fig. 81). În consecință, temperatura gazelor sulfuroase la ieșire din secția de purificare umedă trebuie să fie cît mai mică. În instalațiile industriale această temperatură poate ajunge la 35—40°C, ceea ce corespunde aproximativ unui conținut de 40—50 g apă/m³ gaz.

Pentru evitarea formării ceții, conținutul de apă din gaze trebuie redus sub 0,2 g/m³. Acest lucru se realizează prin spălarea gazelor cu acid sulfuric concentrat (94—98%), care este un deshidratant puternic. Spălarea se realizează în instalații speciale formate fie dintr-un singur turn de spălare, în care caz turnul este stropit cu acid sulfuric de 96%, fie din două turnuri de spălare. În acest din urmă caz primul turn este stropit cu acid de 92—93%, iar cel de-al doilea, cu acid de 95—96%.

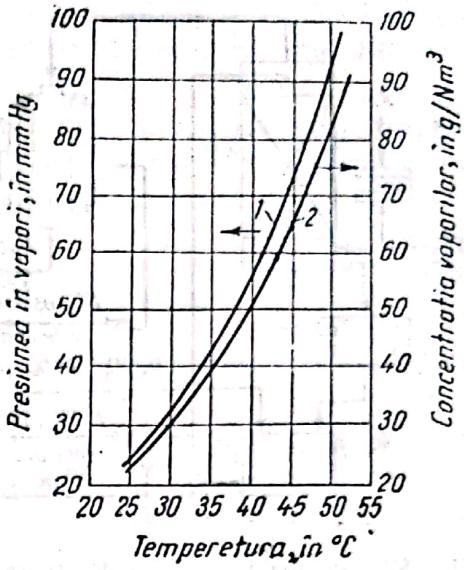


Fig. 81. Variația presiunii și concentrației vaporilor de apă saturați din gazele de ardere, funcție de temperatură:

1 — presiunea de vapori; *2* — concentrația.

Reținerea vaporilor de apă în acid sulfuric este însoțită de o degajare de căldură, ceea ce duce la o încălzire puternică a acidului. Creșterea temperaturii acidului are drept consecință înrăutățirea absorbției vaporilor de apă și o mărire a coroziunii instalației de uscare. Pentru a se evita aceste neajunsuri se folosesc debite de recirculație mari, care să asigure o scădere a concentrației acidului sulfuric, în urma absorbției vaporilor de apă, cu maximum 0,3—0,4%. Astfel, dacă concentrația acidului de uscare este de 96%, după reținerea vaporilor de apă acesta nu trebuie să scadă sub 95,7—95,6%.

Majoritatea instalațiilor moderne de acid sulfuric folosesc o singură treaptă de uscare (fig. 82). Gazele sulfuroase umede intră în turnul de uscare *1*, stropit cu acid sulfuric de 96%. La ieșirea din turnul de uscare gazele antrenează picături de acid care se rețin în filtrul de gaze *2*. De aici, gazele sulfuroase uscate sînt dirijate spre secția de conversie a bioxidului de sulf.

Concentrația bioxidului de sulf în gazele uscate trebuie să fie de 6,8—7% (aceasta fiind concentrația optimă pentru procesul de conversie în cazul gazelor provenite de la prăjirea piritei). Diluarea pînă la concentrația necesară se realizează prin amestecare cu aer înainte de turnul de uscare, aerul fiind purificat în prealabil în filtrul 5.

Acidul sulfuric care părăsește filtrul de uscare este răcit în răcitorul *3* stropit cu apă și apoi colectat în colectorul *4*. Pentru a readuce acidul la concentrația inițială de 96%, în colectorul *4* se introduce acid de 98%, provenit din secția de absorbție a trioxidului de sulf. Cu ajutorul pompei centrifuge *6*, acidul este apoi recirculat la partea superioară a turnului *1*. Excesul de acid de 9%, provenit din apa reținută în turnul *1* și acidul de 98% introdus în colectorul *4* este scos din circuit și folosit pentru diverse scopuri.

Scanned with OKEN Scanner

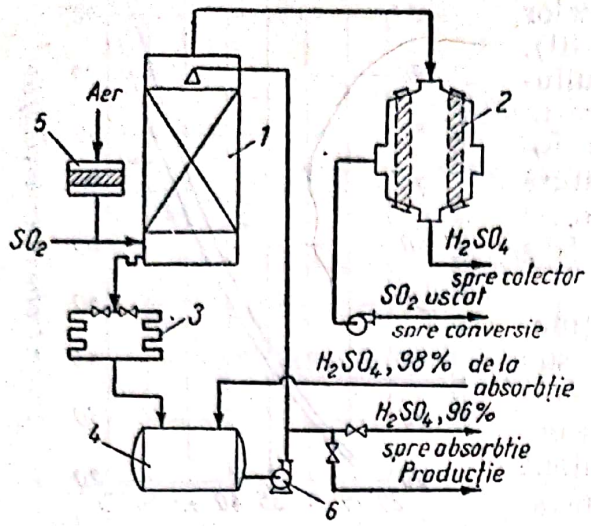


Fig. 82. Schema instalației de uscare a gazelor sulfuroase într-o singură treaptă:

1 — turn de uscare; *2* — filtru de gaze; *3* — răcitor stropit; *4* — colector de acid; *5* — filtru de aer; *6* — pompă centrifugă.

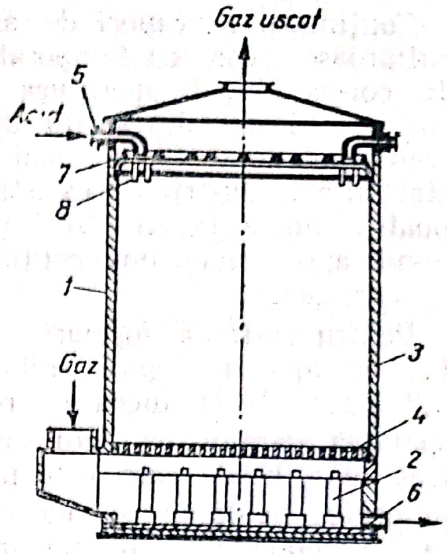


Fig. 83. Schema unui turn de uscare:

1 — manta din tablă de oțel; *2* — stîlpi de cărămidă antiacidă; *3* — zidărie din cărămidă antiacidă; *4* — grătar din cărămidă antiacidă; *5* — ștuț pentru intrarea acidului; *6* — ștuț pentru evacuarea acidului; *7* — cuvă din fontă antiacidă; *8* — pipe din porțelan.

În figura 83 este prezentată schema de principiu a unui turn de uscare. Acesta este construit dintr-o manta de oțel *1* căptușită cu cărămidă antiacidă *3*. Umplutura este formată din inele Raschig sau Pall.

Pentru distribuirea acidului se folosește sistemul de stropire format dintr-o cuvă de fontă silicioasă *7* în care sînt montate țevi de porțelan.

6. CONVERSIA BIOXIDULUI DE SULF

a. Determinarea gradului de conversie la echilibru

Conversia (oxidarea) bioxidului de sulf la trioxid de sulf are loc conform reacției:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_3 \quad \Delta H = -95{,}9\text{kJ} \qquad (56)$$

Această reacție decurge cu degajare de căldură și contracție de volum. În consecință, conform principiului lui Le Chatelier, conversia bioxidului de sulf la trioxid va fi cu atît mai mare cu cît temperatura de lucru va fi mai mică și presiunea mai ridicată. Cu alte cuvinte, cu cît temperatura este mai mică și presiunea mai mare, cu atît echilibrul reacției 56 este deplasat mai mult de la stînga la dreapta.

Conversia bioxidului de sulf conform reacției 56 este posibilă numai în prezența unor catalizatori, care, după cum se știe, au rolul de a mări viteza de reacție. De aceea practic nu se lucrează la temperaturi mici, ci la temperaturi suficient de mari la care catalizatorul devine activ. Faptul că tem-

peratura de lucru nu poate fi micșorată sub o anumită limită face ca conversia totală (100%) a bioxidului de sulf la trioxid să nu fie posibilă.

Variația cu temperatura a gradului de conversie maxim (la echilibru) a bioxidului de sulf la trioxid poate fi dedusă în modul următor: se scrie expresia generală a gradului de conversie la echilibru x_e:

$$x_e = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_3} + p_{SO_2}}, \tag{57}$$

în care p_{SO_3} și p_{SO_2} sînt presiunile parțiale, la echilibru, a trioxidului de sulf format, respectiv a bioxidului de sulf nereacționat.

Se scrie, de asemenea, expresia generală a constantei de echilibru K_p:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \tag{58}$$

Scriind relația 58 sub forma:

$$p_{SO_3} = K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \tag{59}$$

și înlocuind valoarea p_{SO_3} astfel obținută în relația 57, rezultă:

$$x_e = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1}{p_{O_2}}}} \tag{60}$$

În continuare se determină variația cu temperatura a constantei de echilibru K_p, folosindu-se relația lui Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \tag{61}$$

în care: ΔH reprezintă căldura de reacție, în kJ;

T — temperatura absolută, în K;

R — constanta gazelor perfecte, egală cu 1,98 cal/mol. grd.

Căldura de reacție ΔH variază la rîndul său cu temperatura, conform relației lui Kirchoff:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = -\Delta c_p, \tag{62}$$

în care $\Delta c_p = cp_{SO_3} - cp_{SO_2} - {}^1/_2\, cp_{O_2}$, (63)

unde cp_{SO_3}, cp_{SO_2}, cp_{O_2} sînt respectiv căldurile specifice ale trioxidului, bioxidului de sulf și oxigenului, care variază, de asemenea, cu temperatura.

După înlocuirea lui ΔH, din relația 61, cu ΔH, din relația 62, și integrare se obține relația simplificată:

$$\lg K_p = \frac{4812{,}5}{T} - 2{,}83 \lg T + 2{,}28 \cdot 10^{-3} T + 2{,}24. \tag{64}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscîndu-se variația lui K_p cu temperatura, se poate afla, cu ajutorul relației 60, și variația lui x_e cu temperatura.

Valoarea lui p_{O_2} din relația 60 depinde de concentrația inițială a bioxidului de sulf a, de concentrația inițială a oxigenului b și de presiunea de lucru P.

Pentru a se exprima această dependență, se consideră 100 volume amestec de reacție. Conform reacției 56 rezultă că, la oxidarea volumului ax_e de bioxid de sulf, se consumă 0,5 ax_e volume oxigen. Din b volume inițiale de oxigen rămîn b—0,5 ax_e volume. În consecință din 100 volume amestec inițial rămîn 100—0,5 ax_e volume. Așadar, presiunea parțială, a oxigenului, la echilibru, se poate scrie astfel:

$$p_{O_2} = \frac{b - 0{,}5ax_e}{100 - 0{,}5ax_e} P. \qquad (65)$$

Înlocuind valoarea lui p_{O_2} în relația 60, se obține:

$$x_e = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0{,}5ax_e}{b - 0{,}5ax_e} \frac{1}{P}}}. \qquad (66)$$

Din relația 66 rezultă că x_e depinde de temperatură (prin intermediul lui K_p), de concentrația inițială a reactanților și de presiune. Întrucît influența presiunii de lucru asupra lui x_e este neînsemnată (în special la temperaturi relativ scăzute), în practică se lucrează la presiunea obișnuită.

Influența temperaturii și a concentrației inițiale a reactanților, stabilită pe baza relației 66, este prezentată în tabela 5.

După cum era de așteptat, x_e scade cu creșterea temperaturii și cu scăderea concentrației oxigenului.

Tabela 5

Valorile constantei de echilibru K_p și a gradului de conversie la echilibru x_e la diferite temperaturi și compoziții inițiale ale gazului

Temperatura °C	Constanța de echilibru	Gradul de conversie		
		SO_2 6,5% O_2 11,7%	SO_2 7% O_2 1%	SO_2 7,5% O_2 10,3%
400	442,9	0,9925	0,9920	0,9914
410	345,5	0,9903	0,9898	0,9890
420	211,5	0,9878	0,9876	0,9861
430	214,9	0,9846	0,9837	0,9825
440	171,3	0,9808	0,9796	0,9781
450	137,4	0,9761	0,9747	0,9729
460	110,8	0,9706	0,9689	0,9666
470	89,99	0,9641	0,9620	0,9593
480	74,47	0,9563	0,9539	0,9507
490	60,32	0,9474	0,9445	0,9407
500	49,78	0,9370	0,9337	0,9293
520	34,42	0,9118	0,9073	0,9015
540	24,25	0,8798	0,8741	0,8667
560	17,39	0,8408	0,8338	0,8249
580	12,67	0,7950	0,7868	0,7764
600	9,375	0,3431	0,7339	0,7424

Scanned with OKEN Scanner

b. Cinetica procesului de conversie a bioxidului de sulf

Conversia bioxidului de sulf face parte din categoria proceselor catalitice eterogene, întrucît reacţia dintre componenţii gazoşi, bioxidul de sulf şi oxigen decurge la suprafaţa activă a unor catalizatori solizi. În consecinţă viteza procesului de conversie a bioxidului de sulf la trioxid va depinde nu numai de regimul termic şi de concentraţia reactanţilor, ci, în mod deosebit, de natura şi de activitatea catalizatorului folosit.

Influenţa tuturor acestor factori asupra vitezei de oxidare a bioxidului de sulf poate fi pusă în evidenţă cu ajutorul aşa-numitei *relaţii cinetice*. Pentru un proces dat, relaţia cinetică este specifică unui anumit tip de catalizator.

Pentru conversia bioxidului de sulf, cei mai utilizaţi sînt catalizatorii pe bază de pentoxid de vanadiu (V_2O_5). Studiind procesul de conversie pe catalizatori tip BAV[1], Borescov a stabilit următoarea relaţie cinetică:

$$\frac{d_{p SO_2}}{d\sigma} = K_{p_{O_2}} \left(\frac{p_{SO_2} - p'_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,8}, \qquad (67)$$

în care: K este constanta vitezei de reacţie;

σ — timpul de contact între reactanţi şi catalizator, în s;

p_{SO_3}, p_{SO_2}, p_{O_2} — presiunile parţiale ale componenţilor gazoşi în amestecul de reacţie, în at;

p'_{SO_2} — presiunea parţială a bioxidului de sulf la echilibru în at.

Din relaţia 67 rezultă că viteza de conversie a bioxidului de sulf depinde de temperatură (prin intermediul lui K) şi de compoziţia amestecului gazos.

Pentru ca relaţia cinetică 67 să poată fi folosită în calcule practice este necesar ca presiunile parţiale ale componenţilor să fie exprimate în funcţie de concentraţiile iniţiale ale reactanţilor. În acest scop se notează cu:

a — concentraţia iniţială a bioxidului de sulf, în %;

b — concentraţia iniţială a oxigenului, în %;

x — gradul de conversie a bioxidului de sulf la un moment dat, în fracţiuni de unitate;

x_e — gradul de conversie a bioxidului de sulf la echilibru, în fracţiuni de unitate;

P — presiunea de lucru.

Presiunile parţiale ale componenţilor pot fi scrise sub forma[2]:

$$p_{SO_2} = \frac{a}{100}(1 - x)\,P;\quad p'_{SO_2} = \frac{a}{100}(1 - x_e)\,P$$

$$p_{O_2} = \left(\frac{b - 0{,}5ax}{100}\right)P;\quad p_{SO_3} = \frac{a}{100}\,xP$$

[1] Catalizatori care conţin bariu, aluminiu şi vanadiu.

[2] Se neglijează contracţia de volum datorată consumării oxigenului.

Înlocuind aceste valori în relaţia 67 rezultă:

$$\frac{dx}{d\sigma} = \frac{K}{a}(b - 0{,}5ax)\left(\frac{x_e - x}{x}\right)^{0,8} \qquad (68)$$

În cazul în care timpul de contact σ se raportează la volumul gazelor în condiţii normale, relaţia cinetică 68 trebuie corectată cu raportul temperaturilor în condiţii normale şi respectiv în condiţii de lucru:

$$\frac{dx}{d\sigma} = \frac{K}{a}(b - 0{,}5ax)\left(\frac{x_e - x}{x}\right)^{0,8}\frac{273}{273+t} \qquad (69)$$

Cu ajutorul relaţiei 69 se poate stabili regimul de lucru optim al reactoarelor de conversie a bioxidului de sulf.

c. Catalizatorii folosiţi pentru conversia bioxidului de sulf

În instalaţiile moderne de acid sulfuric se folosesc catalizatori, pe bază de pentoxid de vanadiu (V_2O_5). Pînă la introducerea acestora s-a folosit platina, deosebit de activă, însă scumpă şi foarte sensibilă la otrăvuri.

Activitatea catalizatorilor este determinată atît de compoziţia chimică cît şi de structura fizică a acestora.

Catalizatorii de vanadiu industriali au un conţinut de V_2O_5 variind între 5 şi 11%. Un conţinut ridicat de pentoxid de vanadiu menţine activitatea catalizatorului un timp mai îndelungat.

Pentoxidul de vanadiu este impregnat pe un suport pe bază de bioxid de siliciu (silicagel, Kiselgur, permutiţi).

Pentru mărirea activităţii catalizatorilor de vanadiu, în masa acestora se încorporează aşa-numiţii *activatori*. Cei mai folosiţi activatori sînt sulfaţii alcalini, în special sulfatul de potasiu. În prezenţa pentoxidului de vanadiu aceştia formează sulfovanadaţi ($V_2O_5 \cdot MeSO_4$) care constituie masa activă a catalizatorului.

S-a constatat că dacă raportul dintre activator şi pentoxidul de vanadiu este suficient de mare ($K_2O/V_2O_5 = 1{,}5 - 2$), catalizatorii devin activi la temperaturi relativ scăzute (400—410°C), menţinîndu-şi un timp îndelungat această activitate. Totodată catalizatorii devin mai stabili la temperaturi ridicate (circa 600°C), astfel încît în domeniul de lucru al acestora se poate extinde între limite destul de largi (400—600°C).

Temperatura minimă la care catalizatorul devine activ se numeşte *temperatură de aprindere*. Cu cît această temperatură este mai mică, cu atît conversia care poate fi realizată este mai mare (v. tabela 5).

Temperatura maximă la care catalizatorul poate funcţiona fără să-şi piardă activitatea reprezintă limita de stabilitate a catalizatorului. Cu cît aceasta este mai mare, cu atît productivitatea reactorului de conversie este mai mare, dat fiind faptul că viteza de reacţie creşte cu creşterea temperaturii. De aceea extinderea domeniului de lucru al catalizatorului este deosebit de importantă din punct de vedere practic.

În tabela 6 este prezentată compoziţia chimică a cîtorva catalizatori de vanadiu industriali.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6

Compoziția cîtorva catalizatori de vanadiu industriali

Compoziția catalizatorului %	A	B	C	D	E
V_2O_5	6,80	7,40	7,20	10,72	9,02
K_2O	10,49	9,61	10,88	16,66	12,34
SiO_2	67,53	68,00	67,28	42,47	74,20
Fe_2O_3	0,49	6,91	0,56	—	—
Al_2O_3	1,85	—	2,56	3,0	—
CaO	0,20	0,39	0,20	—	2,07
SO_3	12,25	8,08	11,41	—	2,37
BaO	—	—	—	27,15	—

Catalizatorii de vanadiu sînt sensibili la acțiunea unor impurități conținute în gazele de conversie, cum sînt trioxidul de arsen (As_2O_3), acidul fluorhidric (HF), ceața de acid sulfuric etc. Aceste impurități pot produce așa-numita „otrăvire" a catalizatorului, care duce la pierderea treptată a activității acestuia.

S-a constatat că la temperaturi relativ mari (peste 550°C) prezența arsenului în gaze duce la o scădere a conținutului de V_2O_5, fapt atribuit formării unui compus volatil de forma $V_2O_5 \cdot As_2O_5$. Acest compus, format în special în primul strat de catalizator, unde temperatura poate ajunge la 600°C, se depune apoi pe celelalte straturi care lucrează la temperaturi mai coborîte, izolînd astfel suprafața activă a catalizatorului. De aceea conținutul maxim de arsen în gaze nu trebuie să depășească 5 mg/Nm³.

Dacă otrăvirea cu arsen nu este prea avansată, catalizatorul poate fi reactivat prin suflare cu aer sau gaze de conversie pure. Cînd otrăvirea cu arsen este avansată se recomandă suflarea cu gaze de conversie pure în amestec de 1,5—2% acid clorhidric, la temperatura de lucru a catalizatorului. Arsenul se elimină, în acest caz, sub formă de clorură de arsen volatilă.

Acidul fluorhidric atacă suportul de bioxid de siliciu al catalizatorului:

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O$$

$$SiO_2 + SiF_4 + 2\,HF \rightarrow F_3Si - O - SiF_3 + H_2O$$

De aceea limita admisibilă de fluor (calculată ca SiF_4) este de 3 mg/Nm³.

Ceața de acid sulfuric acționează, de asemenea, distructiv. Prin condensarea acidului sulfuric în schimbătoarele de căldură se formează sulfat feros care ajungînd la suprafața catalizatorului din primul strat formează cruste care astupă porii catalizatorului inactivîndu-l.

Din cele arătate rezultă că purificarea gazelor de conversie prezintă o deosebită importanță practică.

d. Stabilirea regimului termic optim de conversie

Regimul termic optim este acela care asigură viteza maximă de conversie pentru un catalizator dat și o compoziție a gazelor sulfuroase dată.

Scanned with OKEN Scanner

Regimul termic optim se stabileşte cu ajutorul relaţiei cinetice a procesului. Pentru exemplificare se va arăta modul de determinare a regimului termic optim în cazul conversiei bioxidului de sulf conţinut în gazele rezultate din arderea piritei avînd compoziţia 7% SO_2, 11% O_2, 82% N_2. Conversia are loc pe un catalizator tip BAV pentru care s-a stabilit relaţia cinetică 69.

Se scrie relaţia cinetică 69 sub forma:

$$\frac{dx}{d\tau} = K \frac{(x_e - x)\,0{,}8}{273 + t} \left[\frac{(b - 0{,}5ax)\,273}{ax^{0,8}} \right], \qquad (70)$$

în care paranteza pătrată, care se notează cu C_0, grupează toţi parametrii care depind de temperatură.

Considerînd un grad de conversie oarecare, de exemplu $x = 0{,}70$ şi înlocuind în paranteza pătrată toţi parametrii cu valorile lor cunoscute, se obţine $C_0 = \frac{(11 - 0{,}5 \cdot 7 \cdot 0{,}7)\,273}{7 \cdot 0{,}7^{0,8}}$.

Pentru determinarea vitezei de reacţie $\frac{dx}{d\tau}$ conform relaţiei 70 la o anumită temperatură, trebuie cunoscute valorile respective ale constantei vitezei de reacţie K şi a gradului de conversie la echilibrul x_e. Valorile lui K se citesc direct din diagrama din figura 84 (construită pe baza datelor experimentale), iar valorile lui x_e se iau din tabela 5.

Determinîndu-se cu ajutorul relaţiei 70 valorile lui $\frac{dx}{d\tau}$ pentru cîteva temperaturi, cuprinse bineînţeles în domeniul de lucru al catalizatorului (400—600°C), şi respectîndu-se grafic aceste valori, se obţine curba *1* din figura 85.

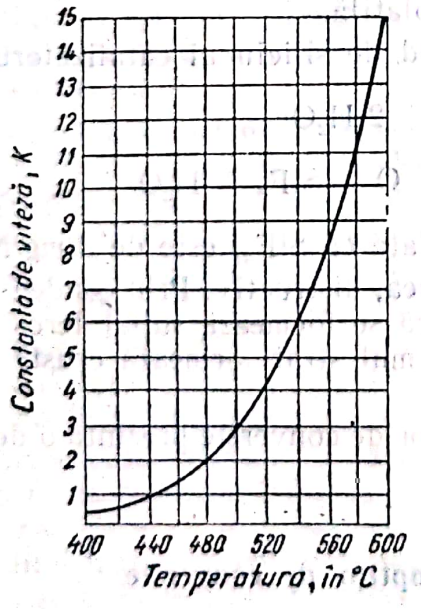


Fig. 84. Variaţia constantei vitezei de reacţie funcţie de temperatură.

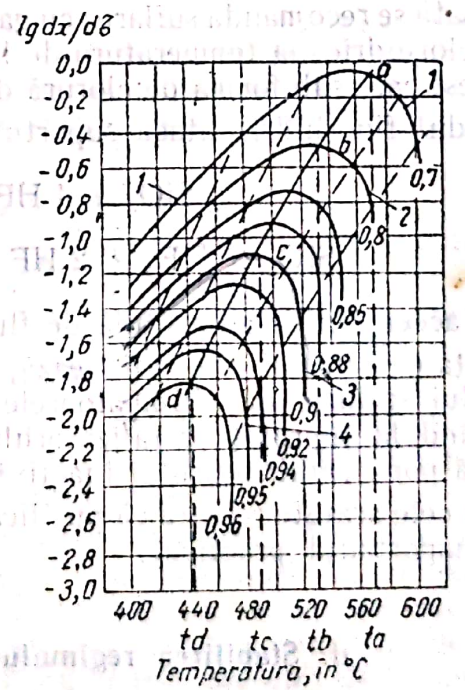


Fig. 85. Variaţia vitezei de oxidare a bioxidului de sulf funcţie de temperatură la diferite grade de conversie.

Scanned with OKEN Scanner

Procedînd în mod analog pentru alte grade de conversie (de exemplu pentru $x = 0{,}8$; 0,9; 0,96) rezultă curbele *2*, *3* şi *4*.

În punctele *a*, *b*, *c*, *d*, valorile lui $\frac{dx}{d\tau}$ sînt maxime. Temperaturile t_a, t_b, t_c, t_d care corespund valorilor maxime ale vitezei de reacţie se numesc *optime*.

Punînd în ordonată valorile lui *x*, iar în abscisă temperaturile optime corespunzătoare, se obţine *curba temperaturilor optime* *2*, din graficul din figura 86. Această curbă reprezintă regimul de conversie optim al bioxidului de sulf din gazele avînd compoziţia dată mai sus.

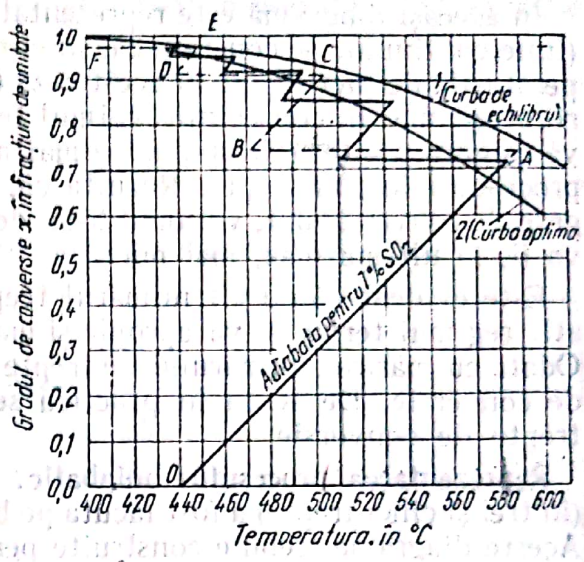


Fig. 86. Variaţia gradului de conversie a bioxidului de sulf, funcţie de temperatură:

1 — în condiţii de echilibru; *2* — după curba temperaturilor optime; curba întreruptă, conversie în trei trepte; curba continuă; conversie în cinci trepte.

Dacă în aceeaşi diagramă se reprezintă valorile lui *x*, funcţie de temperatură, pentru aceeaşi compoziţie a gazelor sulfuroase (v. tabela 5) se obţine *curba de echilibru* *1*, situată întotdeauna deasupra curbei optime.

e. Regimul termic în condiţii adiabatice

Procesul de conversie este practic imposibil de condus după curba temperaturilor optime, întrucît este foarte greu de preluat căldura de reacţie direct din stratul de catalizator, pe măsura conversiei bioxidului de sulf, astfel încît temperatura din strat să evolueze conform curbei optime. De aceea, în practică, procesul de conversie nu se realizează într-un singur strat, catalizatorul împărţindu-se în mai multe straturi (de obicei 3—5). În aceste straturi procesul de conversie decurge adiabatic (fără îndepărtarea căldurii). Răcirea gazelor convertite pînă la temperatura dorită se realizează, după fiecare strat de catalizator, în schimbătoare de căldură exterioare.

Reprezentarea grafică a procesului de conversie în regim adiabatic este arătată în figura 86. În cazul în care procesul se desfăşoară în trei trepte (în trei straturi de catalizator) regimul de lucru evoluează astfel (vezi linia întreruptă: gazele de conversie intră în primul strat la temperatura de 440°C, punctul *A*). Pe măsura conversiei bioxidului de sulf, temperatura în stratul de catalizator creşte după dreapta (adiabata) *OA* pînă la 590°C (temperatura maximă admisă pentru a nu distruge catalizatorul). Gazele care ies din primul strat sînt răcite de la 590 la 460°C conform dreptei *AB*, apoi intră în stratul al doilea de catalizator, în care temperatura creşte, pe măsura conversiei, după dreapta (adiabata) *BC*. Urmează răcirea gazelor după dreapta *CD*, apoi conversia în cel de-al treilea strat după adiabata *DE*, după care gazele sînt răcite şi trimise în secţia de absorbţie a trioxidului de sulf.

În aceeași diagramă este reprezentat și procesul de conversie în cinci trepte (linie continuă). Se constată că, în comparație cu procesul în trei trepte, temperaturile de lucru sînt, în acest caz, mult mai apropiate de curba temperaturilor optime. În consecință regimul termic în cazul procesului în cinci trepte va asigura o viteză de conversie mai mare în comparație cu regimul termic al procesului în trei trepte. Rezultă că, pentru o anumită productivitate și un grad de conversie dat, volumul total de catalizator necesar realizării procesului va fi, în ultimul caz, mai mic.

Este evident că cu cît numărul treptelor de conversie va fi mai mare, cu atît regimul termic se va apropia și mai mult de curba temperaturilor optime. Odată cu mărirea numărului de trepte se complică însă construcția reactorului de conversie. De aceea în practică se folosesc reactoare cu maximum 4—5 trepte de conversie.

Reprezentarea procesului adiabatic. Analiza celor două procese adiabatice (în trei și cinci trepte) a fost făcută pe baza unor diagrame presupuse cunoscute. Aceste diagrame trebuie construite pentru fiecare caz analizat.

În cele ce urmează se va arăta modul de reprezentare a proceselor adiabatice. Oricare din adiabatele figurate în diagrama din figura 86 exprimă modul de creștere a temperaturii în stratul de catalizator pe măsura creșterii gradului de conversie a bioxidului de sulf.

Pentru determinarea variației temperaturii cu gradul de conversie, în condiții adiabatice, trebuie luați în considerare toți parametrii de care depinde această variație și anume:

q — căldura de oxidare a bioxidului de sulf, în kcal/kmol;
t_0 — temperatura inițială a gazelor reactante, în °C;
a — conținutul de bioxid de sulf în amestecul inițial, în %;
C_{pm} — căldura specifică medie a amestecului gazos, în kcal/kmol. grd;
v — debitul de gaze, în kmol/h.

Cantitatea de căldură conținută în volumul de gaz V depinde de temperatura gazului:

$$dQ = VC_{pm}dt \tag{71}$$

În cazul conversiei gazelor sulfuroase cantitatea de căldură degajată din reacție este proporțională cu cantitatea de bioxid de sulf reacționat:

$$dQ = \frac{a}{100} Vq\, dx \tag{72}$$

Din egalarea reacțiilor 71 și 72 rezultă:

$$dt = \frac{a}{100}\frac{q}{C_{pm}} dx = \lambda dx \tag{73}$$

$\lambda = \frac{a}{100}\frac{q}{C_{pm}} = \frac{a}{100}\frac{22{,}556}{7{,}912} = 28{,}5\,a$, în care q și C_{pm} au fost calculați pentru temperatura medie, $t_m = 500$°C și un grad de conversie mediu, $x_m = 0{,}5$.

Prin integrarea relației 73 de la t_0 la t se obține:

$$t - t_0 = \lambda x \text{ sau } t = t_0 + \lambda x \tag{74}$$

Scanned with OKEN Scanner

Relația 74 reprezintă, așadar, ecuația adiabatei procesului de conversie a bioxidului de sulf.

În tabela 7 sînt date valorile lui λ pentru diferite concentrații inițiale ale bioxidului de sulf.

Tabela 7

Variația lui λ funcție de concentrația inițială a bioxidului de sulf a

a (%)	λ	a (%)	λ
2	57 0	6,5	185,2
3	85,5	7	199,5
4	114,0	7,5	213,7
5	142,5	8	228,0
5,5	156,7	9	256,5
6	171,0	10	285,0

În cazul gazelor conținînd 7% SO_2, ecuația adiabatei OA pentru primul strat de catalizator, ia forma:

$$t = 440 + 199{,}5\ x.$$

Impunînd condiția ca t să fie 590°C (pentru a nu distruge catalizatorul) rezultă $x \approx 0{,}75$.

Temperatura inițială t_0 ar putea fi micșorată prin folosirea unor catalizatori mai activi, cu temperatura de aprindere mai mică. Astfel pentru $t_0 = 435$°C se obține:

$$t = 435 + 199{,}5\ x$$

rezultînd în condițiile menționate, un grad de conversie mai mare ($x \simeq 0{,}775$), ceea ce constituie un avantaj.

Timpul de contact între gaz și catalizator. Unul dintre parametrii cei mai importanți de care depinde realizarea gradului de conversie propus este timpul de contact τ între gaz și catalizator. Acesta se poate calcula prin integrarea grafică a relației cinetice 69.

După cum rezultă din relația 69 timpul de contact depinde de compoziția inițială a gazelor sulfuroase și de regimul termic. Pentru un grad de conversie dat, timpul de contact este cu atît mai mic cu cît conținutul în bioxid de sulf este mai mic și cu cît regimul termic este mai apropiat de cel optim, respectiv cu cît numărul treptelor de conversie este mai mare (v. fig. 86). Acest lucru reiese din graficul din figura 87 (construit pe baza relației cinetice 69). Se constată că timpul de contact crește considerabil cu creșterea gradului de conversie și a conținutului în SO_2.

Cunoscîndu-se timpul de contact necesar realizării unui anumit grad de conversie (pentru o compoziție a gazelor dată și un catalizator dat) se poate calcula volumul de catalizator necesar pentru conversia unui anumit debit de gaz:

$$W = \tau V_g \qquad (75)$$

în care:

W este volumul de catalizator, în m^3;

τ — timpul de contact, în s;

V_0 — debitul de gaz de conversie, în Nm^3/s.

Compoziția gazelor sulfuroase. Un rol important în realizarea procesului de conversie îl are compoziția gazelor sulfuroase, respectiv conținutul în bioxid de sulf și oxigen. S-a arătat mai înainte (v. tabela 5) că gradul de conversie teoretic este cu atît mai ridicat cu cît conținutul în oxigen este mai mare, respectiv cu cît conținutul de bioxid de sulf este mai mic.

Deși sub aspectul gradului de conversie și al consumului de catalizator este de preferat să se folosească gaze cu un conținut cît mai scăzut în bioxid de sulf, respectiv cît mai ridicat în oxigen (v. fig. 87), totuși folosirea unor gaze prea diluate nu este economică, întrucît duce la scăderea productivității instalației. De aceea în practică se alege o astfel de compoziție a gazelor care să satisfacă în mod judicios ambele cerințe. Această compoziție, denumită *optimă*, depinde în mare măsură de natura materiei prime. Astfel compoziția optimă a gazelor rezultate din arderea piritei este 7% SO_2, 11% O_2, 32% N_2, iar a celor provenite din arderea sulfului elementar este 8% SO_2, 12,5% O_2, 79,5% N_2.

În figura 88 este arătată influența concentrației bioxidului de sulf (în cazul gazelor provenite din arderea piritei în aer), precum și a gradului de conversie final, asupra productivității instalației. Se constată că, indiferent de gradul de conversie realizat, concentrația optimă a bioxidului de sulf variază între 6,5 și 7%. Se vede, de asemenea, că cu cît gradul de conversie produs este

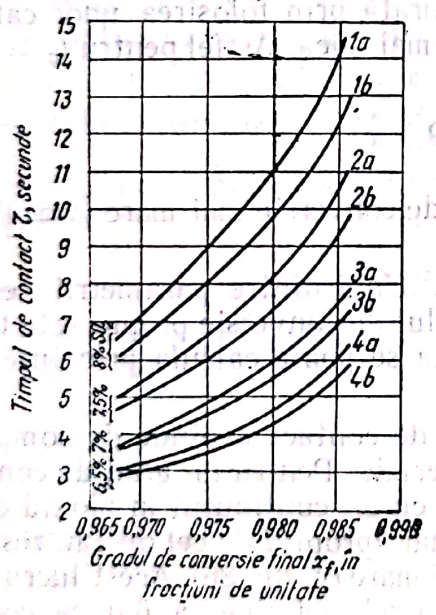


Fig. 87. Variația timpului de contact în regim adiabatic funcție de gradul de conversie final, pentru diferite compoziții inițiale ale gazelor și un număr diferit de trepte de conversie:

1 — So_2 8%; O_2 9,50%; *2* — SO_2 7,50%; O_2 10,2%; *3* — SO_2 7%; O_2 11%
a — trei trepte de conversie; *b* — patru trepte.

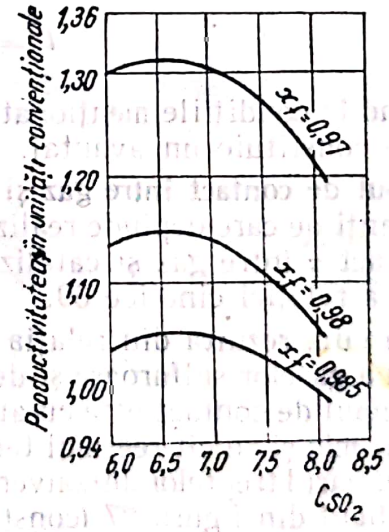


Fig. 88. Variația productivității instalațiilor funcție de compoziția inițială a gazelor de conversie, pentru diferite grade de conversie finală.

Scanned with OKEN Scanner

mai mic cu atît productivitatea instalației este mai mare. În schimb cresc pierderile de bioxid de sulf, mărindu-se totodată gradul de impurificare atmosferei.

f. Procedee industriale de conversie a bioxidului de sulf

După cum s-a arătat, în fabricile moderne de acid sulfuric, conversia bioxidului de sulf se realizează în reactoare adiabatice cu mai multe trepte. După fiecare treaptă gazele trebuie răcite în scopul realizării unui anumit regim termic.

Răcirea gazelor sulfuroase poate fi realizată în mai multe moduri, și anume: în schimbătoare de căldură, prin amestecarea directă cu gaze sulfuroase proaspete (reci) și prin amestecare directă cu aer rece. Primele două procedee se aplică de obicei gazelor provenite din arderea piritelor și a sulfurilor metalice neferoase, în timp ce ultimul se folosește în cazul gazelor provenite din arderea sulfului și a hidrogenului sulfurat.

Gazele sulfuroase provenite din arderea piritei și a sulfurilor metalelor neferoase se deosebesc de gazele provenite din arderea sulfului și hidrogenului sulfurat prin aceea că, datorită procesului de purificare prealabilă la care sînt supuse, ajung în secția de conversie la o temperatură mică (45—50°C). De aceea asemenea gaze se mai numesc și *gaze sulfuroase reci*, spre a le deosebi de cele provenite din arderea sulfului și hidrogenului sulfurat numite și *gaze sulfuroase calde*.

Procedee de conversie a gazelor reci. *Gazele sulfuroase reci* trebuie în prealabil preîncălzite pînă la temperatura de aprindere pentru amorsarea reacției. Preîncălzirea se realizează în schimbătoare de căldură exterioare, la început cu ajutorul gazelor calde rezultate din arderea unui combustibil, iar după intrarea instalației în regim de funcționare, pe seama gazelor convertite calde, care ies din straturile de catalizator. Rezultă de aici că în cazul conversiei gazelor sulfuroase reci, folosirea schimbătoarelor de căldură este obligatorie.

În figura 89 este prezentată schema unei instalații de conversie a gazelor reci, în care răcirea gazelor convertite calde se realizează, după fiecare treaptă, în schimbătoare de căldură. Procesul are loc într-un reactor adiabatic *5* cu patru trepte de conversie[1].

Gazele sulfuroase reci sînt preîncălzite pînă la temperatura de 440°C necesară inițierii reacției, trecînd succesiv prin spațiul intertubular al schimbătoa-

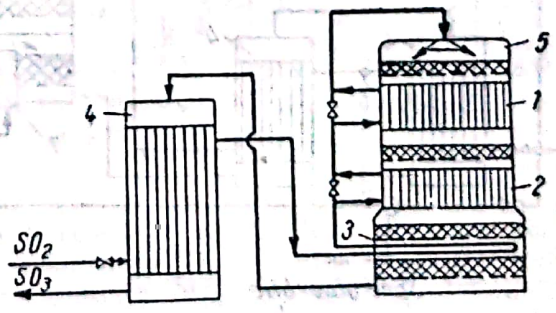


Fig. 89. Schema tehnologică a unei instalații de conversie cu reactor adiabatic clasic, folosind gaze de conversie reci:

1, 2, 3, 4 — schimbătoare de căldură; *5* — reactor de conversie.

[1] O asemenea instalație funcționează la USAS Năvodari, linia veche.

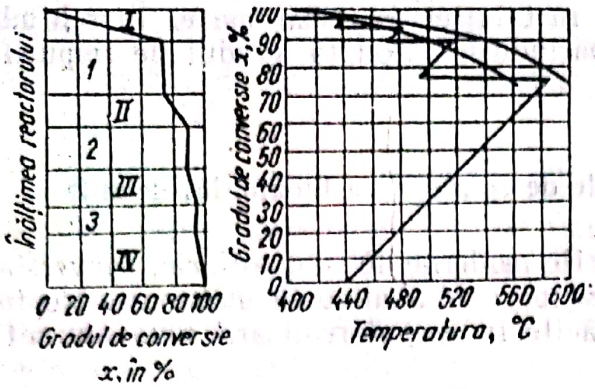


Fig. 90. Diagrama de lucru a unui reactor adiabatic clasic:

I, II, III, IV — straturi de catalizator; *1, 2, 3* — schimbătoare de căldură

relor de căldură *4*, *3*, *2* și *1*. Gazele convertite calde circulă succesiv prin țevile schimbătoarelor de căldură *1*, *2*, *3* și *4*, în contracurent cu gazele reci, răcindu-se pînă la aproximativ 230°C.

Regimul termic al instalației de mai sus este prezentat în diagrama din figura 90.

După cum rezultă din figură, gazele convertite părăsesc primul strat de catalizator cu o temperatură ridicată (590—600°C), intrînd direct în schimbătorul de căldură, *1*, unde sînt răcite pînă la aproximativ 460°C. Pentru realizarea acestei răciri schimbătorul de căldură *1* trebuie să aibă o suprafață de schimb relativ mare, deoarece gazele proaspete cu care se realizează răcirea vin din schimbătorul de căldură *2* cu o temperatură destul de ridicată (peste 350°C). Datorită acestui inconvenient cît și faptului că schimbătorul de căldură *1* este supus unor temperaturi mari care îi accelerează uzura, s-a propus ca acest schimbător să fie desființat, urmînd ca răcirea gazelor convertite calde după prima treaptă să se realizeze prin amestecare directă cu o parte din gazele sulfuroase reci.

Schema unei asemenea instalații este prezentată în figura 91[1]. Din cantitatea totală de gaze reci, numai o parte (aproximativ 72%) sînt preîncălzite pînă la temperatura de inițiere a reacției, trecînd succesiv prin spațiul intertubular al schimbătoarelor de căldură *4* și *2* și parțial prin schimbătorul de

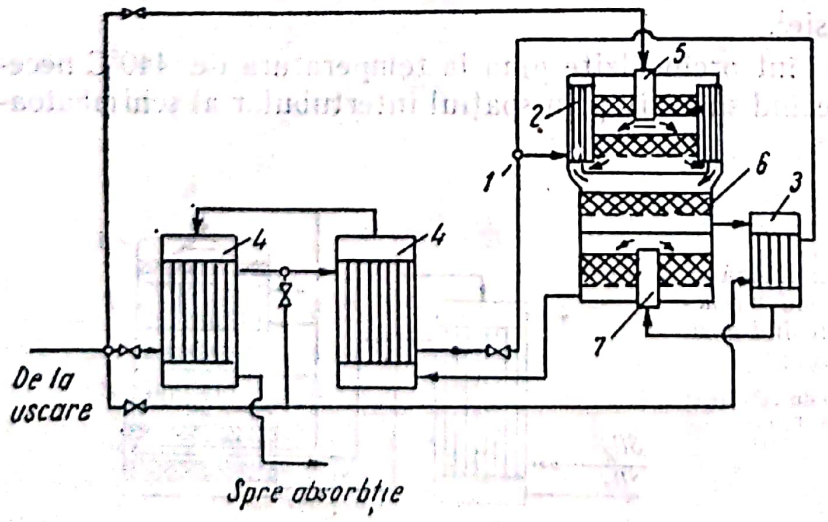


Fig. 91. Schema tehnologică a unei instalații de conversie cu răcire directă cu gaz proaspăt;

1 — amestecător de gaz; *2, 3, 4* — schimbător de căldură; *5* — tub de admisie a gazelor reci; *6* — reactor de conversie; *7* — tub central.

[1] O instalație similară funcționează la USAS Năvodari, linia nouă.

Scanned with OKEN Scanner

căldură *3*. După prima treaptă de conversie, gazele calde se amestecă cu restul de gaze reci (aproximativ 28% din volumul total), introduse direct prin tubul central *7*, fiind dirijat apoi în treapta a doua de conversie. Gazele convertite calde trec prin spațiul tubular al schimbătoarelor de căldură, *2*, *3* și *4* în contracurent cu gazele de conversie, după care sînt dirijate spre secția de absorbție a trioxidului de sulf.

Regimul de lucru al instalației din figura 91 este prezentat în figura 92. Se constată că, datorită amestecării gazelor convertite cu gaze de conversie reci, gradul de conversie după prima treaptă scade considerabil, de la aproximativ 0,74 la 0,54[1].

Această scădere are ca urmare mărirea volumului de catalizator în treptele următoare. La acest inconvenient se mai adaugă și faptul că amestecarea gazelor calde cu gazele proaspete reci nu se realizează în mod satisfăcător. Întrucît aceste dezavantaje nu compensează suficient avantajele care rezultă din eliminarea schimbătorului de căldură după prima treaptă, s-a adoptat o soluție de compromis, prin care răcirea gazelor după prima treaptă se realizează într-un schimbător de căldură în care se introduce și gaz proaspăt rece (aproximativ 14% din volumul total). Este evident că în acest caz suprafața schimbătorului de căldură este mult mai mică, în comparație cu instalația din figura 89, iar amestecarea gazului cald cu gazul rece este mai bună în comparație cu instalația din figura 91. Totodată solicitarea termică a schimbătorului de căldură este mai puțin intensă[2].

Procedee de conversie a gazelor calde. Pentru conversia gazelor calde pot fi folosite atît procedeele descrise mai sus cît și procedee specifice. În primul caz instalația comportă anumite modificări, și anume: răcirea gazelor convertite după primele două trepte se realizează în schimbătoare de căldură răcite cu apă (generatoare de abur); în ultimele schimbătoare de căldură răcirea gazelor convertite se face cu ajutorul aerului, folosit ulterior pentru arderea sulfului.

Unul din procedeele specifice, folosite în mod obișnuit pentru conversia gazelor provenite din arderea sulfului, constă în răcirea gazelor convertite după fiecare treaptă, prin amestecare directă cu aer rece. Schema unei astfel de instalații este prezentată în figura 93. Gazele sulfuroase conținînd

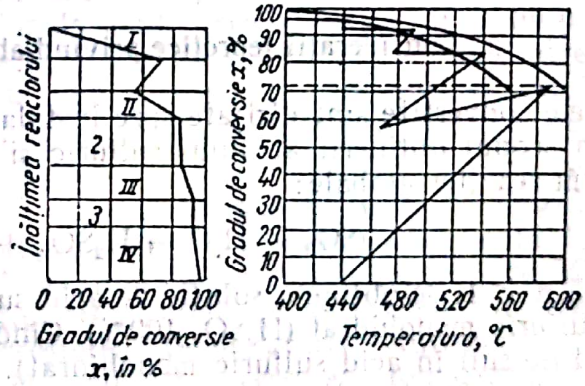


Fig. 92. Diagrama de lucru a unui reactor adiabatic cu răcirea gazelor convertite prin amestecarea directă cu gaz rece după treapta I.

[1] Într-adevăr considerînd 100 m³ gaze de conversie cu 7% SO_2, din care doar 72% sînt convertite în prima treaptă, rezultă: volumul de SO_2 convertit în prima treaptă = $= 0,74 \times 72 \times 0,07 = 3,73$ m³. Volumul total de SO_2 $= 0,07 \times 10$ iar gradul de conversie după amestecare $x = \frac{3,73}{7} = 0,54$.

[2] O asemenea instalație funcționează la Combinatul de îngrășăminte Turnu-Măgurele

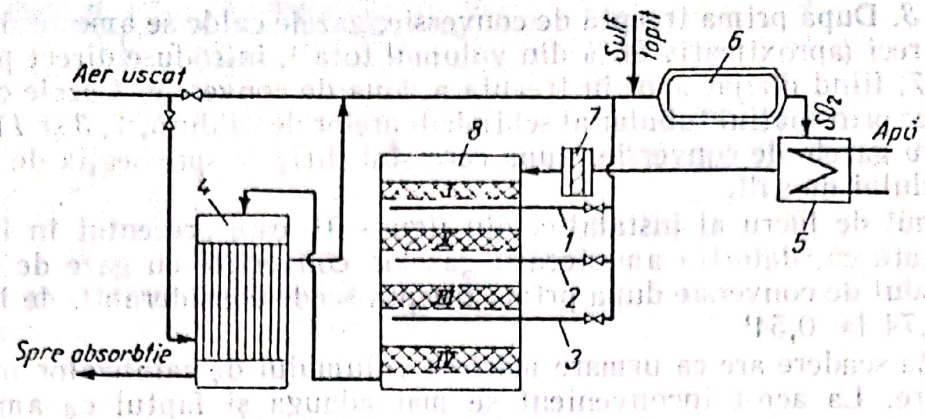


Fig. 93. Schema tehnologică a unei instalații de conversie a gazelor calde, folosind răcirea directă cu aer după toate treptele de conversie:

1, 2, 3 — distribuitoare de aer; *4* — schimbător de căldură *5* — generator de abur; *6* — cuptor pentru arderea sulfului; *7* — filtru de gaz; *8* — reactor de conversie.

12% SO_2, care părăsesc cuptorul de combustie *6* la aproximativ 900—1 000°C, sînt răcite pînă la temperatura de inițiere a reacției (circa 440°C) în recuperatorul de căldură *5*, trecînd apoi succesiv prin straturile de catalizator I, II, III și IV. După straturile I, II și III gazele convertite sînt răcite prin amestecare cu aer rece, introdus prin țevile *1*, *2*, *3*, iar după stratul IV în schimbătorul de căldură *4*. Cantitatea de aer de răcire se calculează astfel încît concentrația trioxidului de sulf la ieșirea din reactor să fie de aproximativ 6,5%.

Deși prin răcirea directă cu aer se elimină schimbătoarele de căldură, reducîndu-se în mod corespunzător cheltuielile de investiții, totuși procedeul prezintă și un dezavantaj, și anume acela că prin amestecarea gazelor calde cu aerul rece se obțin în general amestecuri neomogene, ceea ce poate duce la o incompletă folosire a catalizatorului și la supraîncălziri locale ale acestuia, care îi accelerează uzura.

7. ABSORBȚIA TRIOXIDULUI DE SULF

a. Considerații teoretice privind absorbția trioxidului de sulf

Gazele convertite sînt dirijate spre instalația de absorbție a trioxidului de sulf în scopul obținerii acidului sulfuric și a oleumului. Absorbția are loc conform reacției globale:

$$nSO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + (n-1)\,SO_3 \qquad (76)$$

Dacă $n < 1$, se obține o soluție de acid sulfuric, iar pentru $n = 1$ rezultă acid sulfuric monohidrat (H_2SO_4 100%). Cînd $n > 1$ rezultă oleum (soluția de trioxid de sulf în acid sulfuric monohidrat).

Majoritatea fabricilor de acid sulfuric produc numai soluții de 96 sau 98% acid sulfuric. În acest caz instalația de absorbție se compune dintr-un singur turn de absorbție. Uneori, concomitent cu soluțiile de acid sulfuric menționate se obține și oleum, de obicei cu 20% SO_3 liber, în care caz se folosesc două turnuri de absorbție legate în serie.

Pentru ca absorbția trioxidului de sulf să decurgă în condiții optime este necesară menținerea între limitele stabilite a unor anumiți parametri de lucru cum

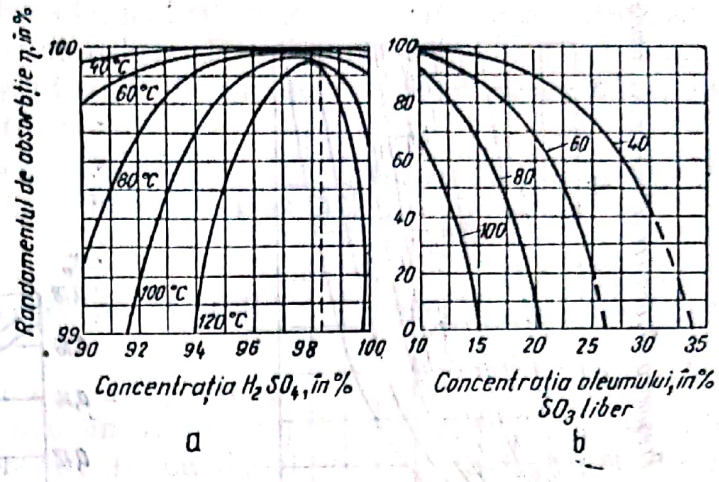


Fig. 94. Variația randamentului de absorbție la echilibru a trioxidului de sulf, funcție de concentrația absorbantului (SO_3, 7%):
a — acid sulfuric;
b — oleum.

sînt concentrația absorbanților, temperatura de lucru, viteza gazelor și debitul de stropire a turnurilor de absorbție.

Concentrația absorbanților se alege astfel încît să se asigure un grad de absorbție și o viteză de absorbție a trioxidului de sulf cît mai mari.

Din analiza diagramei din figura 94, *a* reprezentînd variația randamentului de absorbție a trioxidului de sulf funcție de concentrația acidului sulfuric, reiese că absorbția maximă are loc în acidul sulfuric de 98,3%. Se observă totodată că randamentul de absorbție scade mult cu creșterea temperaturii. Ținînd seama de faptul că absorbția trioxidului de sulf este însoțită de o degajare mare de căldură, se impune o răcire intensă a acidului, pentru ca temperatura să nu depășească limita admisă.

Absorbția optimă a trioxidului de sulf în soluții de 98,3% acid sulfuric se explică prin aceea că, atît presiunea vaporilor de apă cît și a trioxidului de sulf deasupra acestor soluții este minimă. Odată cu scăderea concentrației acidului sulfuric și creșterea temperaturii crește și tensiunea de vapori a apei, ceea ce favorizează formarea ceții de acid sulfuric, care, după cum se știe se absoarbe foarte greu. Cu creșterea concentrației peste 98,3% și creșterea temperaturii, are loc o creștere corespunzătoare a tensiunii trioxidului de sulf deasupra soluțiilor de acid, ceea ce duce la o înrăutățire a absorbției trioxidului de sulf, ca urmare a micșorării diferenței dintre presiunea parțială a trioxidului de sulf din gaze p_{SO_3} și presiunea trioxidului de sulf deasupra soluției absorbante, p'_{SO_3}. Această diferență se mai numește și *forță motrice de absorbție*.

În figura 94, *b* este prezentată variația randamentului de absorbție a trioxidului de sulf, funcție de concentrația oleumului (exprimată în procente de trioxid de sulf liber), în cazul în care gazele conțin 7% SO_3. Se constată că randamentul absorbției trioxidului de sulf scade cu creșterea concentrației oleumului și cu creșterea temperaturii. Într-adevăr, atît creșterea concentrației oleumului cît și creșterea temperaturii duc la mărirea presiunii p'_{SO_3} a trioxidului de sulf deasupra oleumului (fig. 95), respectiv la micșorarea forței motrice de absorbție a trioxidului de sulf.

Acest lucru poate fi pus în evidență folosind următorul exemplu: se consideră că gazele cu un conținut de 7% SO_3 se absorb în oleum de 20% la temperatura de 60°C. Din diagrama 95 se vede că, la această temperatură, tensiunea trioxidului de sulf p'_{SO_3} deasupra oleumului conținînd

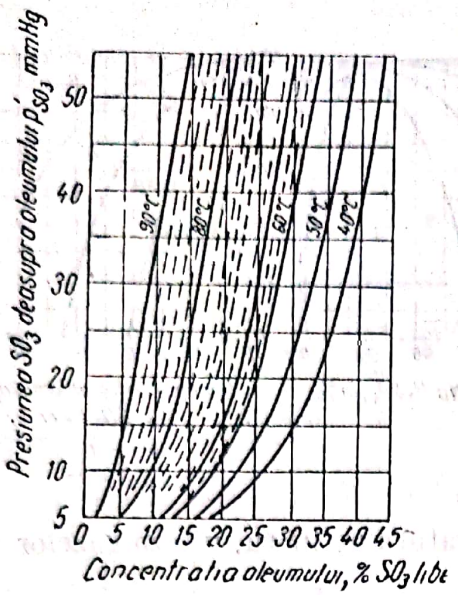


Fig. 95. Variația presiunii de vapori a trioxidului de sulf la echilibru, funcție de concentrația oleumului la diferite temperaturi.

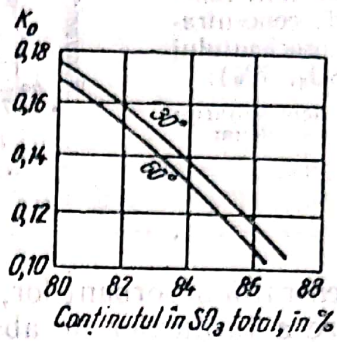


Fig. 96. Variația lui K_0 funcție de concentrația acidului sulfuric, la diferite temperaturi.

20% SO_3 liber este de aproximativ 16 mm Hg. Întrucît presiunea parțială a trioxidului de sulf din gaze este egală cu $0{,}70 \times 760 = 53{,}2$ mm Hg[1], rezultă că randamentul maxim de absorbție va fi egal cu $(53{,}2 - 16) \cdot 100/53{,}2 = 70\%$, fapt care poate fi ușor verificat cu ajutorul diagramei din figura 94, *b*.

Temperaturile mici, pe lîngă faptul că favorizează procesul de absorbție, micșorează și acțiunea corosivă a acidului. De aceea se recomandă ca temperatura oleumului în turnul de absorbție să fie menținută sub 60°C.

S-a calculat că în procesul absorbției adiabatice a trioxidului de sulf, creșterea concentrației acidului cu 1% este însoțită de o creștere a temperaturii cu aproximativ 20°C, ceea ce duce la o micșorare considerabilă a randamentului de absorbție. Pentru a preîntîmpina acest lucru se folosesc debite de stropire mari (10—12 $m^3/m^2 \cdot$ oră) care asigură totodată și o udare suficientă a umpluturii din turnuri.

Un alt factor important care trebuie luat în considerație este viteza de absorbție a trioxidului de sulf. Acesta depinde, în special, de concentrația absorbantului și de viteza gazului din turnul de absorbție, dependență care poate fi exprimată cu ajutorul relației:

$$K = K_0 w^m, \qquad (77)$$

în care:

K este coeficientul vitezei de absorbție;

K_0 — coeficient depinzînd de concentrația și temperatura absorbantului (fig. 96);

w — viteza gazului, în m/s;

m — coeficient, variind între 0,5 și 0,8.

[1] Se consideră că absorbția are loc la presiunea atmosferică, adică 760 mmHg.

Scanned with OKEN Scanner

Din relația 77 rezultă că mărirea vitezei gazului are o influență favorabilă asupra vitezei de absorbție. Practic această viteză nu poate depăși totuși 0,6— 0,8 m/s, pentru că la viteze mai mari se poate produce înecarea turnului de absorbție.

Totodată, cu creșterea vitezei crește și pierderea de presiune, respectiv consumul de energie necesar vehiculării gazului.

b. Procedee de absorbție a trioxidului de sulf

Absorbția trioxidului de sulf poate fi realizată, după cum s-a arătat, într-o singură treaptă sau în două trepte. În primul caz se obține numai acid sulfuric concentrat. În cel de-al doilea caz rezultă acid sulfuric și oleum.

În figura 97 este prezentată schema unei instalații de absorbție în două trepte.

Gazele conținînd trioxid de sulf intră pe la partea inferioară a turnului *1* stropit cu oleum de 20%. În continuare gazele conținînd trioxid de sulf neabsorbit intră în turnul *2* stropit cu acid sulfuric de 98—98,3%, de unde sînt evacuate în atmosferă.

Datorită absorbției trioxidului de sulf, concentrația oleumului și a acidului sulfuric crește cu aproximativ 1%, respectiv 0,5%. Înainte de recirculare, concentrațiile acestora trebuie readuse la valorile lor inițiale, ceea ce se realizează prin diluare. Astfel oleumul este diluat pînă la 20% cu ajutorul acidului sulfuric de 98%, preluat din circuitul turnului *2*, iar acidul este diluat pînă la 98% cu ajutorul acidului de 96% preluat din instalația de uscare sau direct cu apă din exterior.

Recircularea oleumului și acidului se face cu ajutorul pompelor centrifuge *7*.

Răcirea oleumului și acidului se realizează în răcitoarele exterioare stropite cu apă.

Turnurile de absorbție au practic aceeași construcție și același mod de funcționare ca și turnul de uscare.

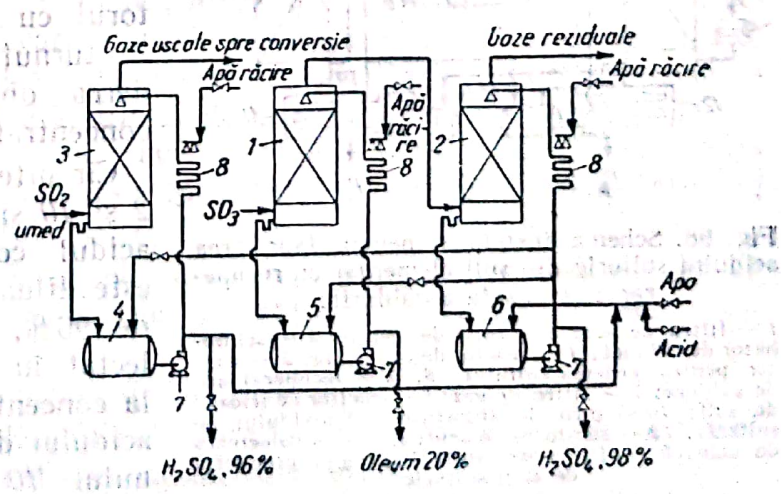


Fig. 97. Schema instalației de absorbție a trioxidului de sulf în două trepte:

1 — turn de oleum; *2* — turn de acid; *3* — turn de uscare; *4*, *5*, *6* — rezervoare de acid; *7* — pompe centrifuge; *8* — răcitoare de acid.

În paragrafele precedente au fost analizate principalele faze ale procesului de obținere a acidului sulfuric de contact. După cum s-a arătat aceste faze pot fi realizate în instalații de diverse tipuri, care diferă nu numai după natura materiei prime ci și în funcție de progresul tehnic realizat în domeniul respectiv.

Instalațiile moderne de acid sulfuric prin contact se caracterizează prin capacități și productivități ridicate ale utilajelor și printr-un grad avansat de utilizare a materiilor prime și a catalizatorului. Actualmente se folosesc linii tehnologice cu capacități variind între 100 și 500 t H_2SO_4/zi. Prin montarea unor asemenea linii în paralel s-au construit fabrici cu capacități globale de 1 000—2 000 t H_2SO_4/zi.

Schemele tehnologice ale instalațiilor de acid sulfuric diferă în funcție de natura și calitatea materiei prime, de modul de recuperare a căldurii, precum și de cerințele privind concentrația și puritatea acizilor.

Instalațiile de acid sulfuric pe bază de sulf elementar sînt cele mai răspîndite, pe plan mondial, fiind totodată și cele mai simple și mai economice, întrucît nu necesită o instalație de purificare a gazelor sulfuroase. O asemenea instalație este prezentată în figura 98.

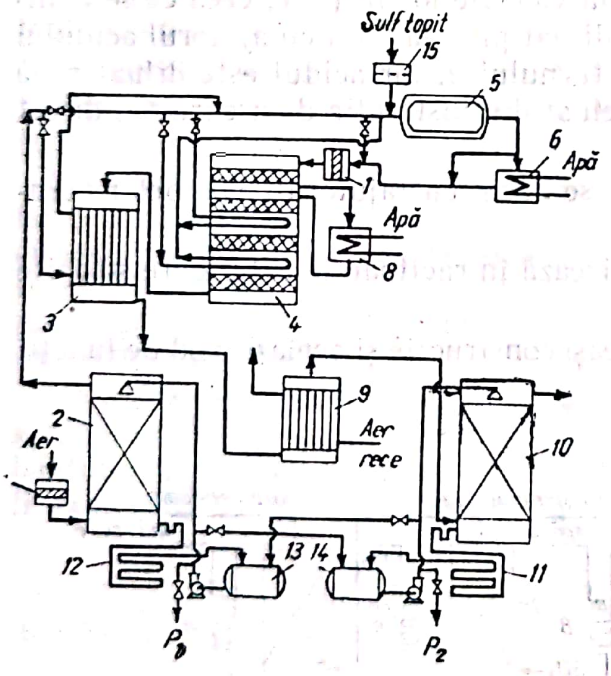


Fig. 98. Schema instalației pentru fabricarea acidului sulfuric din sulf elementar cu recuperarea avansată a căldurii:

1 — filtru de aer; *2* — turn de uscare; *3* — schimbător de căldură; *4* — reactor de conversie; *5* — cuptor pentru arderea sulfului; *6*, *8* — recuperatoare de căldură; *7* — filtru de gaz; *9* — răcitor de trioxid de sulf; *10* — turn de absorbție a trioxidului de sulf; *11*, *12* — răcitoare de acid; *13*, *14* — colectoare de acid; *15* — filtru de sulf; P_1, P_2 — producția de acid sulfuric.

Gazele rezultate din arderea sulfului în cuptorul *5*, conținînd 10—12% SO_2, sînt trimise direct în reactorul de conversie *4*, după ce au fost răcite pînă la temperatura de inițiere a reacției de conversie (circa 440°C) și diluate cu aerul uscat în turnul *2*, pînă la concentrația optimă (circa 8%). Gazele convertite, care la ieșire din schimbătorul de căldură *3* au temperatura de 230°C, sînt răcite pînă la aproximativ 160°C în răcitorul cu aer *9*, după care intră în turnul de absorbție *10*, în vederea obținerii acidului sulfuric concentrat (98%).

Circuitele de acizi ale turnurilor *2* și *10* sînt legate între ele. Astfel acidul colectat în rezervorul *14* este diluat cu acidul de la uscare de 96%, iar acidul de uscare colectat în rezervorul *13* este readus la concentrația inițială cu ajutorul acidului de 98% din circuitul turnului *10*.

Scanned with OKEN Scanner

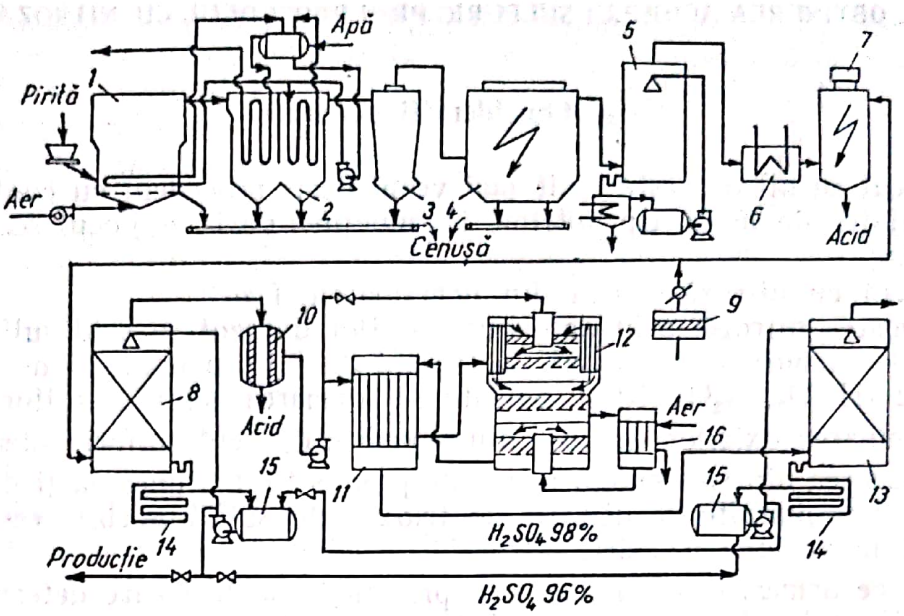


Fig. 99. Schema instalației de fabricare a acidului sulfuric din pirită:

1 — cuptor cu strat fluidizat; *2* — recuperator de căldură; *3* — ciclon; *4* — filtru electric uscat; *5* — turn de spălare; *6* — răcitor de gaze; *7* — filtru electric umed; *8* — turn de uscare; *9* — filtru de aer; *10* — filtru de gaz; *11*, *16* — schimbătoare de căldură; *12* — reactor de conversie; *13* — turn de absorbție; *14* — răcitoare de acid ; *15* - colectoare de acid.

Instalațiile de acid sulfuric pe bază de pirită și gaze de metalurgie sînt cele mai răspîndite în țările europene, fiind singurele folosite în țara noastră.

Instalațiile moderne pe bază de pirită pot fi construite în diferite variante. Se constată totuși o tendință de tipizare a instalațiilor, caracterizată prin adoptarea tehnicii prăjirii în strat fluidizat, folosirea filtrelor electrice cu trei sau patru cîmpuri, realizarea conversiei în reactoare adiabatice cu patru sau cinci trepte de conversie, absorbția trioxidului de sulf într-o singură treaptă.

Schema unei astfel de instalații este prezentată în figura 99. Gazele sulfuroase obținute în cuptorul cu strat fluidizat *1*, avînd temperatura de 920°C și un conținut de circa 12% SO_2, trec succesiv prin recuperatorul de căldură *2*, instalația de purificare uscată, formată din ciclonul *3* și filtrul electric *4*, instalația de purificare umedă, formată din turnul de spălare *5*, răcitorul de gaze *6* și filtrul electric umed *7* și instalația de uscare, formată din turnul *8*, filtrul de aer *9* și filtrul de gaz *10*. Înainte de turnul de uscare, gazele sulfuroase sînt diluate cu aer pînă la 6,8% SO_2. Gazele uscate intră apoi în instalația de conversie formată dintr-un reactor adiabatic *12* și schimbătoarele de căldură *11* și *16*.

Din instalația de conversie gazele, după ce sînt răcite într-un răcitor de aer (nefigurat), intră în turnul de absorbție *13*, stropit cu acid sulfuric de 98%.

Producția se obține sub formă de acid de 96%.

Instalațiile pe bază de sulfat de calciu nu vor fi descrise întrucît sînt mai rar utilizate, datorită eficienței economice scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

18 VII

a. Considerații generale

Procedeul cu nitroză este mult mai vechi decît procedeul cu contact, prima instalație de acest tip intrînd în funcție pe la mijlocul secolului al XVIII-lea.

Procedeul cu nitroză constă din următoarele faze:

1) Formarea nitrozei prin absorbția oxizilor de azot în acid sulfuric.

2) Oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf cu produșii de hidroliză a nitrozei (HNO_2, N_2O_3, NO_2), urmată de formarea acidului sulfuric.

3) Eliminarea oxizilor de azot din soluțiile de acid sulfuric (denitrarea).

4) Evacuarea din sistem sub formă de produs finit a unei părți din acidul denitrat, corespunzător cantității de trioxid de sulf absorbit, restul fiind recirculat în vederea formării nitrozei.

În cele ce urmează vor fi analizați principalii factori care determină realizarea diferitelor faze ale procesului cu nitroză.

Absorbția oxizilor de azot în acid sulfuric (formarea nitrozei). Nitroza reprezintă o soluție de acid nitrozilsulfuric în acid sulfuric. Practic aceasta se obține prin absorbția oxizilor de azot superiori (N_2O_3, NO_2, N_2O_4) în acid sulfuric, conform reacțiilor:

$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 \rightleftarrows 2\,HNSO_5 + H_2O \qquad (78)$$

$$H_2SO_4 + 2\,NO_2 \rightarrow HNSO_5 + HNO_3 \qquad (79)$$

Reacția 79 trebuie evitată, întrucît acidul azotic format mărește presiunea de vapori deasupra nitrozei, înrăutățind procesul de absorbție a oxizilor de azot. Pentru aceasta gradul de oxidare a oxizilor de azot la intrare în turnul de absorbție trebuie să corespundă raportului $NO_2/NO = 1$, adică formulei N_2O_3.

Concentrația nitrozei astfel obținută poate ajunge la 9—11% N_2O_3.

Absorbția oxizilor de azot se face cu atît mai bine cu cît acidul sulfuric este mai concentrat. Acizii diluați produc *hidroliza nitrozei*, conform reacției 78 inverse:

$$2\,HNSO_5 + H_2O \rightleftarrows 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$$

Experimental s-a stabilit următoarea influență a concentrației acidului sulfuric asupra gradului de hidroliză a nitrozei:

Concentrația H_2SO_4, %	98	95	92	90	87	80	70	57
Gradul de hidroliză a nitrozei	1,1	4,0	7,3	12,4	19,4	27,7	49,8	100

Datorită procesului de hidroliză, în practică nu se folosește pentru absorbția oxizilor de azot decît un acid suficient de concentrat. Din motivele ce vor fi arătate mai jos, s-a admis folosirea unui acid de 76%.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidarea bioxidului de sulf. Oxidarea bioxidului de sulf de către produşii de hidroliză a nitrozei reprezintă faza cea mai importantă şi totodată cea mai complexă a procesului. Se admite că această fază constă din următoarea succesiune a reacţiilor:

— Absorbţia bioxidului de sulf:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 \qquad (80)$$

— Formarea produşilor de hidroliză a nitrozei:

$$2\,HNSO_5 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3 \qquad (81)$$

$$HNSO_5 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2 \qquad (82)$$

$$N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2 \qquad (83)$$

— Oxidarea bioxidului de sulf absorbit de către produşii de hidroliză ai nitrozei, urmată de formarea acidului sulfuric.

$$H_2SO_3 + 2\,HNO_2 = H_2SO_4 + 2\,NO + H_2O \qquad (84)$$

Această oxidare poate avea loc parţial şi în fază gazoasă

$$SO_2 + N_2O_3 = SO_3 + 2\,NO \qquad (85)$$

Hidroliza nitrozei, ca şi oxidarea bioxidului de sulf de către produşii de hidroliză, favorizează eliminarea oxizilor de azot din acidul sulfuric (denitrarea), dat fiind faptul că oxidul de azot (NO) rezultat din reacţiile 84, 85 este practic insolubil în acidul sulfuric. Viteza de denitrare creşte cu creşterea temperaturii şi a concentraţiei bioxidului de sulf din gaze şi scade cu creşterea concentraţiei acidului sulfuric, întrucît se micşorează gradul de hidroliză a nitrozei. Acesta este principalul motiv pentru care concentraţia acidului sulfuric obţinut prin acest procedeu este de numai 65—76%.

Realizarea unei denitrări cît mai avansate este necesară în vederea obţinerii unui acid sulfuric liber de oxizi de azot. Eliminarea oxizilor de azot nu este totală, acidul denitrat conţinînd aproximativ 0,03% N_2O_3. Îndepărtarea ulterioară a acestora este destul de costisitoare, putîndu-se realiza cu ajutorul unor substanţe care reduc compuşii cu azot din acidul sulfuric pînă la NO sau chiar N_2, cum sînt ureea, aldehida formică, acidul amidosulfonic etc.

Oxidarea oxidului de azot. Oxidul de azot rezultat în urma oxidării bioxidului de sulf de către produşii de hidroliză a nitrozei, trebuie oxidat parţial pînă la NO_2, astfel încît să se obţină un amestec echimolecular de NO şi NO_2, respectiv N_2O_3. Acesta se reabsoarbe în acid sulfuric, conform reacţiei 78, obţinîndu-se din nou nitroza necesară oxidării bioxidului de sulf.

Oxidarea oxidului de azot decurge conform reacţiei:

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 - 27\ \text{kcal/ mol} \qquad (86)$$

Se constată că, spre deosebire de majoritatea reacţiilor în faza gazoasă, viteza acestei reacţii scade cu creşterea temperaturii. De aceea este necesar ca procesul de oxidare să fie condus la temperaturi cît mai mici.

Scanned with OKEN Scanner

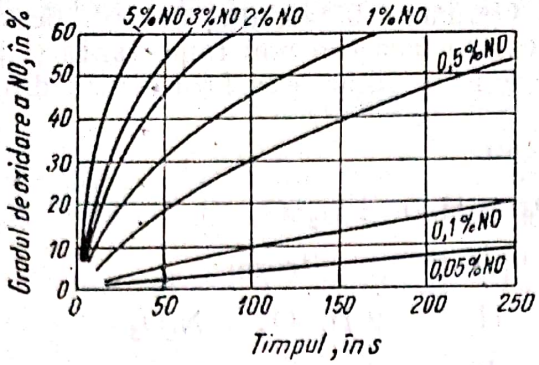


Fig. 100. Variația gradului de oxidare a oxidului de azot funcție de timp la diferite concentrații inițiale ale acestuia.

Viteza de oxidare a oxidului de azot scade de asemenea mult odată cu scăderea concentrației acestuia în amestecul de gaze (fig. 100). De aceea în procedeele intensive se folosesc concentrații relativ mari în oxizi de azot (5—6%).

b. Procedee industriale

Pentru obținerea acidului sulfuric se folosesc următoarele procedee: cu camere și cu turnuri.

Procedeul cu camere este un procedeu vechi, cu productivitate foarte scăzută (5—6 kg H_2SO_4/m^3), care permite obținerea unui acid diluat (circa 65%), impurificat cu oxizi de azot. De aceea acest procedeu practic nu se mai folosește, fiind înlocuit de procedeul mai intensiv cu turnuri, a cărui productivitate este de 20—25 ori mai mare în comparație cu procedeul cu camere.

Principiul de funcționare a instalațiilor cu turnuri reiese din figura 101. Gazele sulfuroase trec succesiv prin turnul de denitrare *1*, turnul de producție *2* și un turn auxiliar (de stabilizare) *3*, stropite cu nitroză în care au loc reacțiile 80—85. În continuare, gazele conținînd oxizi de azot intră în turnul de oxidare *4*, unde are loc oxidarea oxidului de azot la bioxid de azot pînă la realizarea unui amestec echimolecular de NO și NO_2 (N_2O_3).

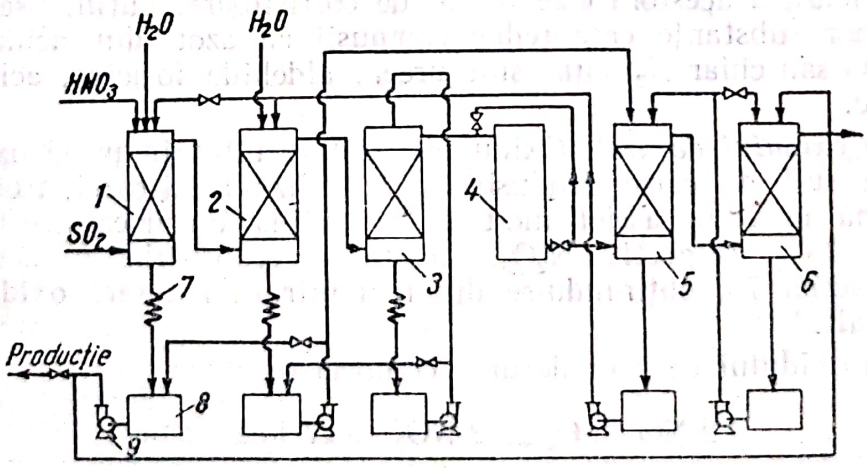


Fig. 101. Schema instalației de fabricare a acidului sulfuric prin procedeul cu turnuri (sistem Petersen):

1 — turn de denitrare; *2* — turn de producție; *3* — turn de producție auxiliar (de reglare); *4* — turn de oxidare; *5, 6* — turnuri de absorbție; *7* — răcitor; *8* — rezervor de acid; *9* — pompă centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner

Oxizii de azot (N_2O_3) sînt absorbiți apoi, conform reacției *78*, în turnurile *5* și *6*, stropite cu acid sulfuric recirculat, formîndu-se nitroza.

Circulația acidului se realizează cu ajutorul pompelor de recirculație *9*, gazele fiind transportate cu ajutorul unei suflante (nefigurată) instalată între turnurile de absorbție *5* și *6*.

Turnurile au următoarele funcțiuni: În turnul *1* (denumit și Glover) are loc procesul de denitrare. Pentru a favoriza acest proces, gazele sulfuroase intră în turn cu o temperatură mare, de circa 400°C.

În turnul *2*, denumit și de producție, are loc formarea majorității acidului (circa 70% din producția globală). Pentru buna funcționare a turnului este necesară o suprafață de contact gaz-lichid cît mai mare.

Turnul *3* are rolul de stabilizator al producției în cazul fluctuațiilor de debit.

Prin procedeul cu turnuri se obține un acid de 76—78%, cu un conținut de oxizi de azot sub 0,05%. Un asemenea acid are, în general, utilizări restrînse. Cel mai mare consumator de acid produs prin procedeul cu turnuri este industria de îngrășăminte fosfatice.

Acidul sulfuric produs prin procedeul cu nitroză este mai ieftin decît cel produs prin procedeul de contact.

10. OPERAȚII ANEXE

a. Concentrarea acidului sulfuric

Considerații generale. Acidul sulfuric diluat, rezultat din diverse procese de fabricație (uscarea clorului, concentrarea acidului azotic ș.a.) trebuie readus la concentrația inițială. Acest lucru se realizează prin concentrare.

Concentrarea acidului sulfuric decurge în condiții tehnologice destul de grele, datorită faptului că acidul sulfuric formează cu apa un azeotrop care fierbe la o temperatură ridicată (336°C), temperatură la care acidul sulfuric este foarte corosiv. În afară de aceasta, datorită existenței azeotropului, au loc, pe măsura concentrării acidului sulfuric, pierderi de acid în faza de vapori. Acest lucru poate fi exemplificat cu ajutorul diagramei din figura 102, în care curba *1* (curba de fierbere) reprezintă variația temperaturii de fierbere a acidului sulfuric cu concentrația acestuia, iar curba *2* (curba vaporilor) reprezintă variația conținutului de acid sulfuric în faza de vapori cu temperatura de fierbere.

Se presupune că trebuie concentrate 1 000 kg de acid de la 63% la 90%. Cantitatea de apă *A* ce trebuie evaporată în acest scop se deduce din relația bilanțului de materiale pentru acidul sulfuric:

$$0{,}63 \times 1\,000 = 0{,}90\,(1\,000 - A) \qquad (87)$$

Acidul sulfuric pur conținut în soluția de 63% — Acidul sulfuric pur conținut în soluția de 90%

Rezultă cantitatea de apă evaporată $A = 300$ kg, respectiv cantitatea de acid sulfuric de 90% obținută, $1\,000 - A = 700$ kg.

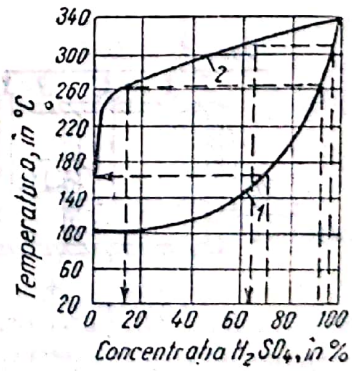


Fig. 102. Diagrama de fierbere a soluțiilor de acid sulfuric:

1 — curba de fierbere; *2* — curba compoziției de vapori.

Scanned with OKEN Scanner

Această relație este valabilă atît timp cît în faza de vapori se degajă numai apă. După cum rezultă din diagrama 102 acest lucru se întîmplă pînă la momentul în care concentrația acidului ajunge la 70%. În continuare, în faza de vapori încep să se degaje și vapori de acid sulfuric, astfel că în momentul în care acidul a ajuns la 90%, faza de vapori va conține circa 18% H_2SO_4. Dacă se continuă concentrarea pînă la 95% conținutul de acid sulfuric în faza de vapori va ajunge la 62% și așa mai departe. În momentul în care acidul a ajuns la concentrația azeotropului (98,3%), faza de vapori va conține, de asemenea, 98,3% H_2SO_4 (punctul *A*). Din acest punct concentrarea în continuare a acidului nu mai este posibilă.

Acidul antrenat în faza de vapori se reține ulterior prin condensare și în continuare cu ajutorul unor filtre electrice speciale.

Procedee de concentrare. Pentru concentrarea acidului sulfuric se folosesc două tipuri de instalații: cu încălzire directă și cu încălzire indirectă.

În instalația cu *încălzire directă*, acidul sulfuric vine în contact direct cu agentul termic (de obicei gaze arse), în timp ce instalațiile cu *încălzire indirectă* sînt încălzite cu gaze din exterior.

Instalațiile cu încălzire directă se construiesc de regulă pentru capacități mari (100—200 t H_2SO_4/zi) și concentrații finale ce nu depășesc 93—94% (datorită pierderilor de acid în faza de vapori).

Instalațiile cu încălzire indirectă cu capacități relativ mici (pînă la 50 t H_2SO_4/zi). În schimb concentrarea acidului merge pînă la 98%.

În figura 103 este prezentată schema unui concentrator cu încălzire directă, unul dintre cele mai răspîndite în practică (tip Chemico).

Gazele fierbinți (circa 800°C) rezultate din arderea unui combustibil gazos sau lichid, barbotează prin tuburile *3* în acidul care curge prin preaplinurile *4* din ultimul în primul compartiment al concentratorului. Gazele care părăsesc ultimul compartiment trec printr-un filtru electric umed, de unde sînt evacuate în atmosferă.

Acidul de 93—94% este răcit și colectat într-un rezervor de acid.

Concentratorul este construit din oțel, căptușit cu chit antiacid, diabaz și cărămizi antiacide. Conductele de barbotare se construiesc din oțel cu crom în primul compartiment, respectiv din fontă aliată cu crom în ultimele două.

În figura 104 este prezentată schema unei instalații cu încălzire indirectă (tip Pauling-Büsching).

În retorta *1* se introduce acid sulfuric de 98% care se aduce apoi la fierbere prin încălzire indirectă cu ajutorul gazelor de ardere. Vaporii aces-

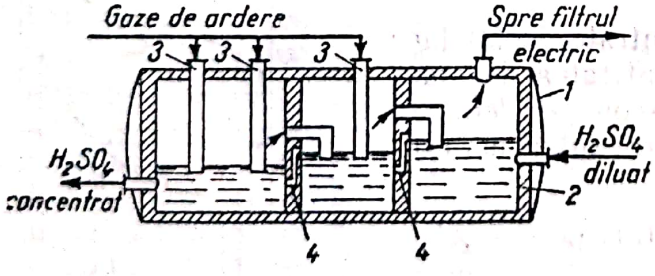


Fig. 103. Concentrator Chemico:
1 — manta de oțel; *2* — izolație; *3* — tuburi de barbotare; *4* — preaplinuri pentru acid.

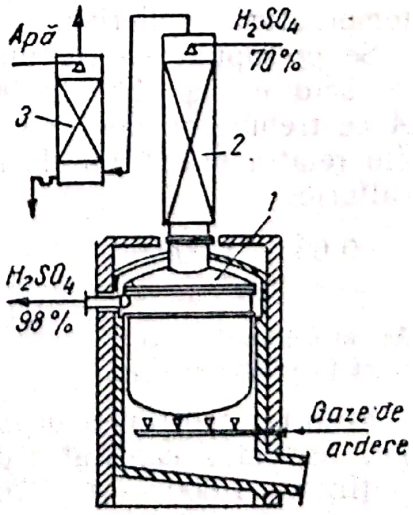


Fig. 104. Schema instalației tip Pauling-Büsching pentru concentrarea acidului sulfuric:
1 — retortă; *2* — coloană de deflegmare; *3* — coloană de spălare.

Scanned with OKEN Scanner

tuia circulă în contracurent cu acidul diluat (68—70%) introdus pe talerul superior al coloanei de deflegmare *2*. Vaporii de acid sulfuric venind în contact cu acidul aflat pe talerul inferior al coloanei se condensează parțial cu degajare de căldură, ceea ce favorizează concentrarea acidului aflat pe acest taler, acid care se scurge în retortă. Vaporii de acid sulfuric necondensați, îmbogățiți în apă, vin apoi în contact cu acidul aflat pe penultimul taler, unde fenomenul se repetă. În felul acesta vaporii ascendenți se îmbogățesc continuu în apă, părăsind coloana de deflegmare practic liberi de acid sulfuric. Evacuarea acestora se realizează prin turnul *3* stropit cu apă.

Coloanele cu talere pot fi înlocuite prin coloane cu umplutură.

Acidul concentrat (98%) este evacuat continuu din retorta *1*, după care este răcit și depozitat.

b. Diluarea acidului sulfuric

Prin procedeul de contact se obține un acid sulfuric concentrat (96—98%). Pentru a putea fi utilizat în anumite fabricații, acest acid trebuie diluat pînă la concentrația necesară.

De exemplu, pentru a fi folosit la fabricarea superfosfatului simplu, acidul sulfuric trebuie diluat în prealabil pînă la 76%.

În fabricile de acid sulfuric diluarea acidului de la 96% la 76% se realizează fie cu apă, fie prin adăugarea de acid sulfuric diluat, rezultat de la spălarea gazelor sulfuroase.

Se cere, de exemplu, să se dilueze 1 000 kg acid sulfuric de la 96% la 76% folosindu-se fie apă, fie acid sulfuric de 20%. Trebuie determinată cantitatea de apă A, respectiv de acid sulfuric 20% A' pentru diluare.

Se scriu relațiile respective de bilanț de materiale pentru acidul sulfuric:

$$0{,}96 \times 1\,000 = 0{,}76\,(1\,000 + A) \qquad (88)$$

$$0{,}96 \times 1\,000 + 0{,}20\,B = 0{,}76\,(1\,000 + B) \qquad (89)$$

Rezultă cantitatea de apă de diluție $A = 263$ kg, respectiv cantitatea de acid de diluție $A' = 357$ kg.

În figura 105 este prezentată schema unei instalații de diluare a acidului sulfuric. Din vasul de depozitare *1*, acidul este trimis în vasul de presiune

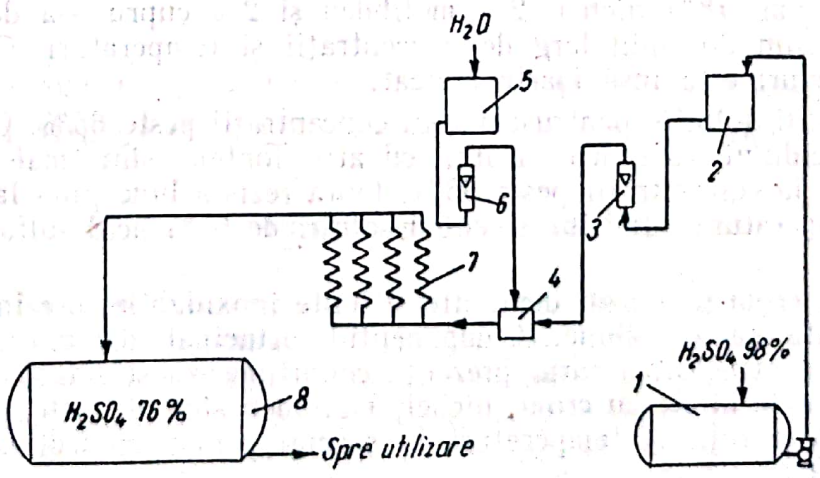


Fig. 105. Instalație de diluare a acidului sulfuric:
1 — vas de depozitare; *2* — vas de presiune; *3*, *6* — debitmetre; *4* — vas de amestec; *5* — vas de nivel pentru apă; *7* — răcitoare stropite; *8* — rezervor de depozitare a acidului diluat.

Scanned with OKEN Scanner

2, iar de aici în vasul de amestec *4*. Atît debitul acidului cît şi al diluantului (apă sau acid diluat) sînt măsurate continuu cu ajutorul debitmetrelor *3* şi *6*.

Căldura de diluare este preluată în răcitoarele stropite 7, după care acidul se depozitează în rezervorul 8.

11. COROZIUNEA ÎN INDUSTRIA ACIDULUI SULFURIC

Acidul sulfuric este unul dintre produşii chimici cei mai corosivi. Acţiunea corosivă variază în special în funcţie de concentraţia şi temperatura acestuia, fapt care impune alegerea unor condiţii de lucru şi materiale de construcţie adecvate condiţiilor de lucru.

În industria acidului sulfuric se folosesc atît materiale metalice cît şi nemetalice. Dintre materialele metalice mai importante sînt oţelurile nealiate şi aliate, fontele obişnuite şi aliate, aliajele de ferosiliciu şi plumbul.

Principalele materiale nemetalice folosite pentru protecţia anticorosivă sînt diverse roci naturale, materialele ceramice, betonul antiacid, emailul şi grafitul. O utilizare din ce în ce mai largă o au materialele plastice, cum sînt policlorura de vinil, poliizobutilena, polifluoretilena etc.

Oţelurile aliate şi nealiate sînt folostie în cazul soluţiilor concentrate de acid, protecţia realizîndu-se în special prin fenomenul de pasivizare. La temperaturi obişnuite (20—25°C), oţelurile pot fi folosite şi pentru acizi mai puţin concentraţi (peste 75%). Sub această concentraţie oţelurile nu mai sînt rezistente.

Oţelurile austenitice, aliate cu crom şi nichel, deşi sînt materiale rezistente la coroziune în diverse medii, sînt atacate relativ uşor de acidul sulfuric diluat. Asemenea oţeluri conţin cantităţi mici de carbon care formează carburi cu cromul şi fierul. Separarea acestor carburi la limitele dintre cristale produce o coroziune intercristalină cu atît mai mare cu cît conţinutul în carbon al oţelului este mai mare.

Pentru înlăturarea posibilităţilor de apariţie a coroziunii intercristaline se adaugă diferite elemente care reacţionează cu carbonul mai uşor decît cromul, eliminîndu-se astfel posibilitatea formării carburilor de crom. Asemenea elemente sînt: titanul, tantalul, niobiul, cuprul. Un oţel aliat conţinînd 18% crom, 18% nichel, 2% molibden şi 2% cupru s-a dovedit a fi rezistent într-un domeniu larg de concentraţii şi temperaturi. Costul unor astfel de oţeluri este însă foarte ridicat.

Fontele pot fi folosite pentru acizi cu concentraţii peste 65%. Cu cît concentraţia acidului este mai mare, cu atît fontele sînt mai greu atacate. Astfel, la concentraţii peste 95%, fonta rezistă bine pînă la 290°C, în timp ce temperatura admisibilă pentru soluţii de 65% acid sulfuric este de numai 20°C.

Fontele cu crom şi nichel, denumite şi fonte inoxidabile, prezintă o rezistenţă ridicată la coroziune. Componentul principal de aliere al acestor fonte este nichelul, a cărui prezenţă condiţionează structura austenitică a fontei. Fontele aliate cu crom, nichel, molibden sînt utilizate în intervale largi de concentraţii şi temperaturi în special pentru confecţionarea pompelor centrifuge.

Fontele silicoase conţinînd 14—17% siliciu, deşi sînt foarte dure şi friabile, sînt folosite pentru confecţionarea pompelor centrifuge, robinetelor

Scanned with OKEN Scanner

etc., întrucît sînt rezistente într-un interval larg de concentraţii şi temperaturi.

Plumbul este larg folosit în fabricile de acid sulfuric întrucît este foarte rezistent la acid sulfuric diluat (sub 80%). Rezistenţa la coroziune se explică prin formarea unei pelicule protectoare, insolubile, de sulfat de plumb. Acidul sulfuric concentrat şi oleumul dizolvă sulfatul de plumb. De aceea, în astfel de medii, plumbul este inutilizabil.

Plumbul aliat cu cuprul prezintă o rezistenţă la coroziune ridicată, chiar şi în acizi concentraţi (pînă la 98%) la temperatura de fierbere a acestora.

Plumbul aliat cu 6—10% stibiu, cunoscut sub denumirea de *plumb tare*, prezintă o rezistenţă mecanică şi chimică ridicată, fiind folosit la confecţionarea pompelor, robinetelor, ventilelor etc.

Plumbul este folosit, în majoritatea cazurilor, sub formă de tablă pentru căptuşirea aparatelor de oţel sau lemn sau pentru plumbuirea oţelului. Plumbul singur este folosit în special la confecţionarea ţevilor.

Materialele nemetalice de natură anorganică (andezitul, materialele ceramice, betoanele antiacide) se folosesc pentru protecţia faţă de acizi relativ diluaţi, în condiţiile în care materialele metalice prezintă o rezistenţă scăzută la coroziune. Acestea se folosesc, în special, pentru căptuşirea utilajelor şi pentru protecţia pardoselilor.

Materialele plastice, deşi sînt rezistente într-un interval larg de concentraţii ale acidului sulfuric, nu pot fi folosite decît la temperaturi relativ scăzute (20—90°C) în funcţie de concentraţia acidului.

Materialele plastice se utilizează la izolarea mixtă a pardoselilor (cărămidă + poliizobutilenă), la izolarea conductelor de transport pentru acid rece (policlorură de vinil), ca strat intermediar la pardoseli (poliizobutilenă) etc.

O importanţă crescîndă o au produsele de grafit cu răşini sintetice (Durabon, Carbat etc.) utilizate la fabricarea pompelor, a schimbătoarelor de căldură etc. S-au obţinut materiale de acest tip care rezistă în acid sulfuric de 75—96%, la temperaturi mari (170°C).

Combaterea coroziunii se referă şi la unele măsuri cu caracter mai general, cum sînt: amplasarea utilajelor în aer liber, protecţia exterioară a utilajelor şi conductelor prin vopsire antiacidă, izolarea antiacidă a pardoselilor, izolarea fundaţiilor etc.

29 C

D. VALORIFICAREA ACIDULUI SULFURIC ŞI A COMPUŞILOR INTERMEDIARI REZULTAŢI ÎN PROCESUL FABRICĂRII ACESTUIA

1. UTILIZĂRI GENERALE

Acidul sulfuric are numeroase utilizări în diverse ramuri industriale cum sînt industria chimică, metalurgică, petrolieră, alimentară etc.

În industria chimică acidul sulfuric este folosit în special la fabricarea îngrăşămintelor minerale (superfosfat, sulfat de amoniu), a diverşilor acizi minerali (acidul fosforic, clorhidric, fluorhidric, boric etc.), a acizilor sulfonici (acid benzen-sulfonic, picric, *p*-toluen-sulfonic, acizi naftalen-sulfonici, naftol-sulfonici etc.) şi carboxilici (acid formic, citric, lactic, salicilic, acetic, tartric etc.), a diverşilor produşi organici (antrachinonă, nitroben-

Scanned with OKEN Scanner

zen, xilen, dioxan etc.) și anorganici (sulfați metalici, bioxid de titan, trioxid de crom, silicagel etc.). De asemenea este folosit ca agent de deshidratare (concentrarea acidului azotic, uscarea clorului) și în diverse procese organice în care are rol de catalizator (fabricarea caprolactamei, a polietilen-glicolului etc.).

Cantități importante de acid sulfuric sînt folosite în metalurgia extractivă pentru obținerea sulfaților diverselor metale și în metalurgia prelucrătoare pentru decaparea oțelului.

În industria petrolieră acidul sulfuric este folosit pentru rafinarea petrolului și prelucrarea gudroanelor.

2. FABRICAREA SĂRURILOR ACIDULUI SULFURIC

Acidul sulfuric este un acid bibazic putînd forma două feluri de săruri: sulfați acizi și sulfați neutri, ultimii fiind cei mai utilizați în practică.

Dintre sulfații metalelor alcaline cele mai largi utilizări le au sulfații de sodiu și de potasiu. Dintre sulfații celorlalte metale mai importanți sînt sulfații de cupru, zinc, fier, aluminiu, magneziu și amoniu.

Majoritatea sulfaților alcalini se obțin industrial fie prin acțiunea acidului sulfuric asupra sărurilor metalului respectiv (ca în cazul sulfaților alcalini), fie prin acțiunea acestuia asupra oxizilor metalici sau a metalului (ca în cazul sulfaților metalelor grele). Procedeul neutralizării cu acid sulfuric a bazei metalului respectiv se folosește mai rar (de exemplu la obținerea sulfatului de amoniu).

a. Fabricarea sulfatului de sodiu

Sulfatul de sodiu se obține din clorură de sodiu solidă și acid sulfuric concentrat (92—93%). Procesul se desfășoară în două faze, cu formarea intermediară a sulfatului acid de sodiu:

$$\begin{array}{l} NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl \\ NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl \\ \hline 2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl \end{array} \qquad (90)$$

Reacția dintre clorura de sodiu și acidul sulfuric se realizează în cuptoare mecanice cu mufă sau în cuptoare rotative, primele fiind cele mai folosite.

Cuptorul cu mufă (fig. 106) este prevăzut cu un agitator cu brațe *1*, necesar omogenizării amestecului de clorură de sodiu și acid sulfuric. Clorura de sodiu este introdusă continuu în cuptor cu ajutorul transportorului elicoidal *3*, alimentarea cu acid sulfuric realizîndu-se prin conducta *4*.

Temperatura necesară formării sulfatului este de circa 500°C. În acest scop cuptorul este încălzit în exterior cu gaze de ardere avînd la intrare o temperatură de 950—1 000°C.

Sulfatul de sodiu este evacuat continuu prin deschiderea *5*, iar acidul clorhidric și vaporii de apă prin racordul *6*.

În cazul în care se folosește un acid sulfuric de 93%, ar trebui să se degajeze un amestec conținînd 83% HCl și 17% vapori de apă. În realitate, datorită faptului că cuptorul funcționează sub un vacuum de 1—2 mm H_2O, acidul clorhidric se diluează cu aer și gaze de ardere care pătrund prin neetanșeități.

Scanned with OKEN Scanner

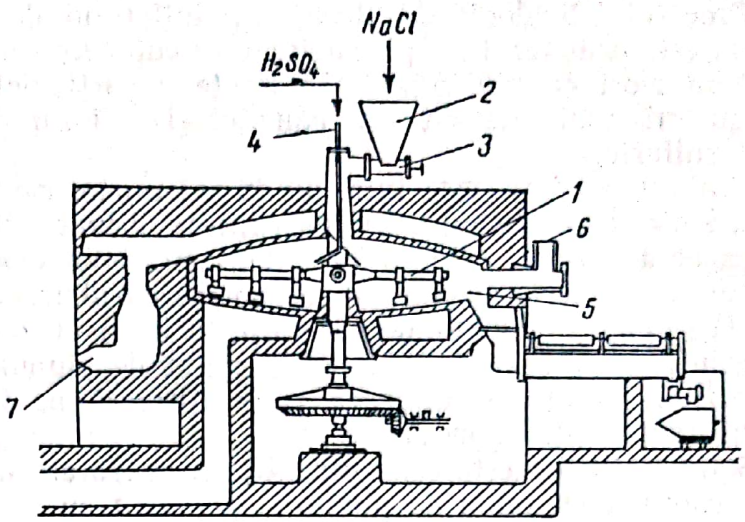


Fig. 106. Cuptor pentru fabricarea sulfatului de sodiu:

1 — agitator; *2* — buncăr de alimentare cu clorură de sodiu; *3* — alimentator cu melc; *4* — conductă de alimentare cu acid sulfuric; *5* — evacuarea sulfatului de sodiu; *6* — racord pentru evacuarea acidului clorhidric; *7* — încălzitor cu gaze.

După purificarea gazelor și absorbția lor în apă se obțin soluții concentrate de acid clorhidric.

Sulfatul de sodiu cristalizat ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) obținut prin procedeul descris, poate fi utilizat ca atare sau trimis la deshidratare, sulfatul anhidru avînd utilizări mai numeroase (agent de condiționare a detergenților, fabricarea celulozei prin procedeul sulfat, industria sticlei etc.).

Cantități importante de sulfat de sodiu sînt folosite în industria coloranților ca adaos în băile de egalizare și ca materie primă pentru fabricarea sulfurii de sodiu.

b. Fabricarea sulfatului de aluminiu

Sulfatul de aluminiu se poate obține din diverse materii prime, în compoziția cărora intră oxidul de aluminiu (Al_2O_3). Principala materie primă o constituie argilele. Din punct de vedere chimic, argilele sînt aluminosilicați hidratați. Dintre aceștia caolinul, avînd compoziția $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, reprezintă materia primă cea mai importantă.

Reactivitatea caolinului brut față de acidul sulfuric este relativ mică. Astfel în urma tratării acestuia cu acid sulfuric 65% timp de cinci ore la temperatura de fierbere a acidului, se constată că doar 60% din oxidul de aluminiu este atacat de acid. Pentru ca procentul de oxid de aluminiu reacționat să fie mai mare, caolinul se calcinează la 700—800°C. Atacînd caolinul calcinat cu acid sulfuric în condițiile menționate mai sus, se constată că practic tot oxidul de aluminiu trece în sulfat. Acest fapt se datorește desfacerii moleculei de caolin conform reacției:

$$Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2\,SiO_2 + 2\,H_2O \qquad (91)$$

Oxidul de aluminiu reacționează în aceste condiții mult mai ușor cu acidul sulfuric:

$$Al_2O_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O \qquad (92)$$

Trebuie menționat însă că dacă temperatura de calcinare depășește 800°C începe formarea unui compus insolubil în acid sulfuric de forma $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (silimanit).

Scanned with OKEN Scanner

Procesul tehnologic de obținere a sulfatului de aluminiu din caolin calcinat este următorul: după calcinare în cuptoare rotative, caolinul este măcinat în mori cu bile pînă la o finețe a particulelor de 0,3 mm, în scopul asigurării unui atac cît mai complet și mai rapid a acestora de către acidul sulfuric.

Caolinul măcinat este introdus în rezervoare căptușite cu tablă de plumb, rezistentă la acțiunea acidului sulfuric diluat cald; concomitent se introduce acid sulfuric de 60—65%. Omogenizarea amestecului se realizează cu un agitator mecanic sau prin barbotare cu abur. Temperatura poate ajunge la 110—118°C. Timpul de reacție este de 5—6 ore.

Soluția finală conține 45—50% sulfat de aluminiu cristalizat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$. Soluția se diluează și se filtrează pe filtre-presă în scopul reținerii impurităților mecanice.

Soluția filtrată este concentrată prin evaporare la 75—80°C, într-un rezervor căptușit cu tablă de plumb și prevăzut cu serpentină de plumb pentru abur. Apoi soluția fierbinte este trimisă în căzi de lemn căptușite cu plăci antiacide, în care sulfatul de aluminiu se solidifică sub forma unei mase compacte. Produsul solidificat se sparge în bucăți și se depozitează.

Sulfatul de aluminiu este utilizat ca agent de încleiere în industria hîrtiei, ca mordant în industria textilă, la conservarea lemnului și ca coagulant la epurarea apei. Acțiunea coagulantă se bazează pe faptul că sulfatul de aluminiu hidrolizează cu formare de hidroxid de aluminiu, care la depunere înglobează și suspensiile mecanice din apă.

Cantități mari de sulfat de aluminiu sînt folosite pentru fabricarea alaunilor.

Alaunii sînt sulfați dubli, avînd formula generală $Me^{I}_2SO_4\,Me^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$, în care Me^{I} reprezintă un metal monovalent (de obicei Na, K) sau NH_4^+, iar Me^{III} un metal trivalent (de obicei Al, Cr).

Alaunii se pot obține prin simplă cristalizare din soluții care conțin un amestec din sulfații respectivi. Astfel, pentru obținerea alaunului de amoniu, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ se introduce continuu în soluția care conține sulfat de aluminiu, acid sulfuric și amoniac, în scopul formării sulfatului de amoniu. Soluția conținînd sulfați de aluminiu și amoniu în proporția necesară este adusă la fierbere pentru concentrare, după care este trimisă într-un cristalizor oscilant sau rotativ. Datorită agitării cristalele de alaun nu se lipesc de pereții cristalizorului. Mărimea cristalelor depinde de agitare, de temperatură și de viteza de răcire.

Cristalele obținute se separă prin centrifugare.

Alaunii se folosesc la tăbăcirea pieilor și ca mordanți în industria textilă

c. Fabricarea sulfatului de cupru

Sulfatul de cupru este una dintre cele mai utilizate săruri de cupru. Se obține sub forma unui compus cristalizat cu cinci molecule de apă Compusul $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ de culoare albastră pierde prin încălzire (peste 258°C) apa de cristalizare trecînd în sulfat anhidru, incolor.

Sulfatul de cupru se obține din diverse materii prime cum sînt deșeurile de cupru, mata albă, oxidul cupric etc.

Obținerea sulfatului de cupru din deșeuri de cupru. Acest procedeu constă în tratarea deșeurilor de cupru cu acid sulfuric.

Scanned with OKEN Scanner

Se știe că acidul sulfuric diluat atacă greu cuprul metalic. În schimb acidul sulfuric concentrat îl atacă foarte ușor, conform reacțiilor:

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + SO_2 + H_2O \quad (93)$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O \quad (94)$$

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O \quad (95)$$

În prima fază, acidul sulfuric concentrat oxidează cuprul la oxid de cupru ușor atacabil, acidul reducîndu-se la bioxid de sulf. În continuare oxidul de cupru reacționează cu restul de acid sulfuric dînd sulfat de cupru.

Deși atacă puternic cuprul, acidul sulfuric concentrat nu este folosit în practică, întrucît jumătate din cantitatea necesară se consumă în mod inutil, reducîndu-se la bioxid de sulf. Pentru a se înlătura acest neajuns, cuprul metalic se oxidează în prealabil la oxid de cupru care este ușor atacat chiar și de acidul sulfuric diluat. Oxidarea cuprului se face la cald cu un amestec de aer și abur.

Obținerea sulfatului de cupru din deșeuri de cupru se realizează în două etape. În prima etapă are loc obținerea unor granule de cupru libere de impurițăile de fier, zinc etc. care datorită diametrului lor relativ mic (5—10 mm) realizează o suprafață de contact mare cu soluția de acid sulfuric, asigurîndu-se astfel o dizolvare rapidă a cuprului. În etapa a doua are loc oxidarea cuprului la oxid de cupru și transformarea acestuia în sulfat de cupru, conform reacției 94.

Pentru obținerea granulelor, deșeurile de cupru se introduc într-un cuptor încălzit cu păcură sau metan, unde are loc topirea cuprului (circa 1 100°C). Concomitent cu topirea cuprului are loc volatizarea oxidului de zinc (ZnO) și a trioxizilor de arsen și stibiu (As_2O_3, Sb_2O_3). Totodată o parte din cuprul topit se oxidează în contact cu aerul pînă la oxid cupros (Cu_2O) ceea ce favorizează eliminarea fierului:

$$Cu_2O + Fe \rightarrow FeO + 2\,Cu \quad (96)$$

Oxidul de fier este insolubil în cupru topit, trecînd în zgură, care se ridică la suprafața topiturii, de unde este apoi evacuată.

După îndepărtarea zgurei, se introduce în cuprul topit 1—1,5% sulf elementar care se oxidează la bioxid de sulf, acesta rămînînd dizolvat în cuprul topit. Urmează apoi granularea cuprului topit prin turnare în vînă subțire într-un rezervor cu apă. În contact cu apa, bioxidul de sulf dizolvat în picăturile de cupru se elimină brusc, formîndu-se astfel o granulă de cupru umflată, goală în interior, ușor atacabilă de către acidul sulfuric.

Oxidarea și dizolvarea granulelor de cupru se realizează în turnuri speciale, de oțel, căptușite cu cărămidă antiacidă sau cu plăci de diabaz. Turnurile sînt prevăzute cu un grătar, căptușit cu plumb, pe care se așază granulele de cupru. Sub grătar se află montată o serpentină de plumb perforată pentru introducerea amestecului de aer și vapori de apă, necesar oxidării cuprului. Turnul este stropit cu acid sulfuric, în amestec cu soluția-mamă rezultată după centrifugare.

Schema instalației de obținere a sulfatului de cupru este prezentată în figura 107. Soluția de sulfat de cupru, conținînd 42—48% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ și 4—6% H_2SO_4 este evacuată pe la baza turnului *1* și trimisă cu ajutorul pompei centrifuge *2* în cristalizorul rotativ *3*, răcit continuu cu aer. Amestecul de cristale și soluție trece apoi în rezervorul cu agitator *4*, iar de

Scanned with OKEN Scanner

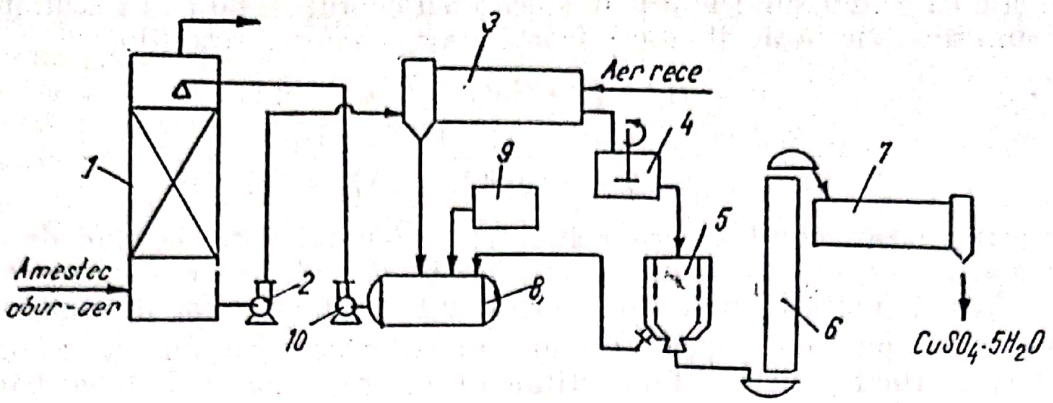


Fig. 107. Instalație pentru obținerea sulfatului de cupru:

1 — turn de reacție; *2*, *10* — pompe centrifuge; *3* — cristalizor rotativ; *4* — rezervor cu agitator; *5* — centrifugă; *6* — elevator; *7* — uscător; *8* — colector de acid; *9* — rezervor pentru acidul sulfuric proaspăt.

aici în centrifugă *5* de unde cristalele sînt transportate cu ajutorul elevatorului *6*, în uscătorul *7*, unde sînt încălzite direct cu aer cald, fiind apoi evacuate ca produs finit.

Toate soluțiile reziduale sînt colectate în rezervorul *8*, de unde după amestecare cu acidul sulfuric proaspăt sînt recirculate în turnul *1*. Aceste soluții conțin 20—30% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ și 12—20% H_2SO_4.

Obținerea sulfatului de cupru din mata albă. Mata este un semiprodus obținut în procesul prelucrării minereurilor sulfuroase de cupru constînd în cea mai mare parte din sulfură cuproasă, cupru metalic (8—10%) și fier (0,5—3%).

Pentru a fi prelucrată în sulfat de cupru, mata este măcinată și apoi prăjită în cuptoare cu vetre (între 475—700°C) în scopul oxidării sulfurii cuproase în oxid de cupru:

$$Cu_2S + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CuO + SO_2 \qquad (97)$$

Oxidarea sulfurii cuproase trebuie condusă în exces de aer. În caz contrar oxidarea este incompletă, obținîndu-se și oxid cupros Cu_2O greu solubil în acid sulfuric:

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2 \qquad (98)$$

Oxidul de cupru astfel obținut se dizolvă în acid sulfuric de 15—20%, în căzi căptușite cu tablă de plumb. Soluția se aduce la fierbere cu ajutorul aburului viu, introdus prin tuburi de plumb. Dozarea oxidului de cupru se face astfel, încît final să se obțină o soluție de 43—44% $CuSO_4$ și 3—4% H_2SO_4.

Soluția de sulfat de cupru astfel obținut se prelucrează în continuare după procedeul descris mai înainte.

Obținerea sulfatului de cupru din oxid cupric și bioxid de sulf. Oxidul de cupru, obținut din mata albă sau din alte surse, poate fi transformat în sulfat de cupru printr-un procedeu care folosește bioxidul de sulf din gazele sulfuroase de diverse proveniențe. Acest procedeu se bazează pe reacția dintre suspensia de oxid de cupru în soluție apoasă de sulfat de cupru și gazele sulfuroase conținînd bioxid de sulf și oxigen. Reacția are loc la 85—95°C. Întrucît oxigenul accelerează reacția, gazele sulfuroase se diluează cu aer, astfel încît raportul $O_2 : SO_2$ să fie mai mare de patru.

Scanned with OKEN Scanner

În prezența ionilor de cupru care au rol de catalizator, bioxidul de sulf este oxidat la acid sulfuric, conform reacției:

$$2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 \qquad (99)$$

Acidul sulfuric atacă oxidul de cupru conform reacției cunoscute (v. reacția 94).

Prin răcirea soluției pînă la 20°C, are loc cristalizarea sulfatului de cupru. Cristalele se separă în centrifugă, iar soluția mamă se reintroduce în proces.

Sulfatul de cupru se folosește ca fungicid în viticultură sub forma unei suspensii conținînd 0,5—1% CaO și 0,6—1% $CuSO_4$. De asemenea este folosit în galvanotehnică și la fabricarea altor compuși ai cuprului.

d. Fabricarea sulfatului de zinc

Sulfatul de zinc se obține prin acțiunea acidului sulfuric diluat (18—25%) asupra diverselor deșeuri care conțin zinc metalic și oxid de zinc. Dizolvarea are loc în rezervoare cu agitator căptușite cu plumb, conform reacțiilor:

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O \qquad (100)$$

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \qquad (101)$$

Datorită căldurii de reacție, temperatura în rezervor ajunge la 80—100°C, fapt care duce la accelerarea procesului de dizolvare. La sfîrșitul reacției, cînd conținutul de acid sulfuric în soluție este de 1—2 g/l, soluția se decantează și se filtrează pe filtre cu vacuum.

După decantare și filtrare soluția conține 400—420 g $ZnSO_4$/l fiind impurificată de cele mai multe ori cu sulfați de fier, cupru, nichel, cadmiu. Purificarea soluției de sulfat de zinc de aceste impurități se realizează în cîteva etape. La început se îndepărtează fierul. Pentru aceasta soluția se tratează cu hipoclorit de sodiu (NaOCl) care oxidează fierul bivalent la fier trivalent. Prin adăugare de oxid de calciu (var) sărurile fierului trivalent precipită sub formă de hidroxid feric:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaSO_4 \qquad (102)$$

Un exces de oxid de calciu trebuie evitat, întrucît produce precipitarea din soluție a sărurilor bazice de zinc, care ar constitui pierderi de fabricație.

După precipitarea hidroxidului feric, soluția se fierbe pentru îndepărtarea excesului de hipoclorit de sodiu, apoi se filtrează pe un filtru-presă.

Hidroxidul feric și sulfatul de calciu fiind insolubili rămîn pe filtru.

Îndepărtarea din soluție a celorlalți sulfați se realizează prin operația numită *cementare*. Cementarea este un proces de oxidoreducere care constă în scoaterea din combinații a unui metal mai electropozitiv (care se reduce) de către un metal mai electronegativ (care se oxidează). Zincul fiind mai electronegativ decît cuprul, nichelul și cadmiul este folosit la realizarea acestei operații. Prin adăugarea de pulbere din zinc au loc reacțiile:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4 \qquad (103)$$

$$Zn + NiSO_4 \rightarrow Ni + ZnSO_4 \qquad (104)$$

$$Zn + CdSO_4 \rightarrow Cd + ZnSO_4 \qquad (105)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cementarea cuprului decurge relativ repede şi practic cantitativ. Cementarea nichelului şi cadmiului are loc în condiţii mai energice (la temperaturi mai mari şi sub agitare intensă) datorită faptului că nichelul şi cadmiul sînt doar cu puţin mai electropozitive decît zincul.

Metalele depuse sub formă de nămol fin se separă din soluţie prin filtrare pe filtru-presă. Soluţia filtrată conţine 300—350 g $ZnSO_4$/l. Din soluţie se separă prin cristalizare $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Sulfatul de zinc este folosit în galvanotehnică la fabricarea pigmenţilor şi ca materie primă pentru obţinerea altor săruri de zinc.

e. Fabricarea sulfatului feros

Sulfatul feros se obţine industrial din soluţiile provenite de la decaparea oţelurilor. Se mai poate obţine şi prin dizolvarea deşeurilor de oţel în acid sulfuric.

Obţinerea sulfatului feros din soluţiile provenite de la decapare. Decaparea este operaţia de tratare a pieselor de oţel cu acid sulfuric diluat (20—25%) în scopul îndepărtării de pe suprafaţa acestora a oxizilor de fier. În procesul decapării au loc reacţiile:

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O \qquad (106)$$

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \qquad (107)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2 \rightarrow 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad (108)$$

Din soluţiile rezultate de la decapare, sulfatul feros se extrage astfel: se adaugă acid sulfuric proaspăt în scopul readucerii concentraţiei soluţiei la valoarea iniţială, după care soluţia este răcită cu apă şi cu amestec frigorific. În aceste condiţii cristalizează $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ care se separă ulterior într-o centrifugă. Soluţia rămasă poate fi folosită la o nouă operaţie de decapare.

În figura 108 este prezentată schema unei instalaţii de obţinere a sulfatului feros din soluţiile de la decapare. Amestecul dintre soluţia uzată de la decapare şi acidul sulfuric proaspăt este adus în cristalizatorul *1*, prevăzut cu agitator şi serpentină de răcire. Răcirea se face cu apă. În continuare, pînă la temperatura de —2... —10°C se foloseşte o saramură răcită într-o maşină frigorifică. În centrifuga *2* are loc separarea cristalelor de soluţia-mamă, care se recirculă în procesul de decapare.

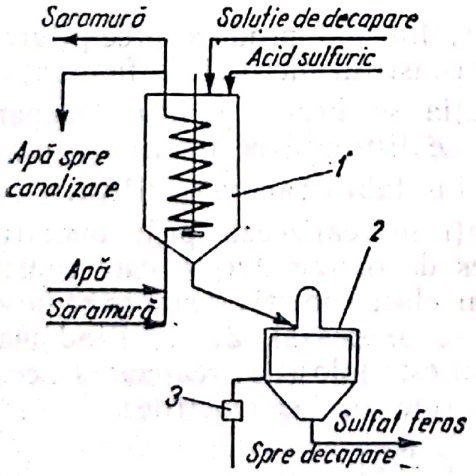


Fig. 108. Instalaţie pentru obţinerea sulfatului feros:

1 — cristalizator; *2* — centrifugă; *3* — rezervor.

Obţinerea sulfatului feros din deşeuri. Procedeul constă în dizolvarea deşeurilor de fier în acid sulfuric:

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \qquad (109)$$

Operaţia are loc în rezervoare căptuşite cu tablă de plumb, la temperatura de 80—85°C, încălzirea realizîndu-se

cu ajutorul vaporilor de apă. Se folosesc amestecuri de soluție-mamă rămasă de la cristalizarea anterioară și acid sulfuric proaspăt de 25—35%.

Soluția de sulfat astfel obținută este trimisă în rezervoare de decantare și evaporare, apoi la cristalizare.

Cristalele de sulfat-feros separate prin centrifugare se spală, se usucă și se ambalează.

Acest procedeu își pierde din importanță fiind înlocuit treptat prin procedeul descris anterior.

3. FABRICAREA OLEUMULUI DE CONCENTRAȚIE RIDICATĂ ȘI A TRIOXIDULUI DE SULF STABILIZAT

a. Fabricarea oleumului concentrat

După cum s-a arătat în cadrul fabricilor de acid sulfuric se poate obține un oleum conținînd 20% trioxid de sulf liber, prin absorbția trioxidului de sulf de 7% din gazele de conversie. Pentru realizarea anumitor procese chimice, cum sînt procesele de sulfonare, este necesar un oleum cu un conținut de trioxid de sulf liber mult mai ridicat. În majoritatea cazurilor se folosește un oleum cu 60% trioxid de sulf liber care în afară de faptul că este foarte concentrat are o temperatură de cristalizare relativ joasă (7°C), ceea ce ușurează păstrarea și manipularea acestuia în anotimpurile friguroase.

Oleumul cu 60% trioxid de sulf liber nu se poate însă obține prin absorbția directă a trioxidului de sulf de 7%, întrucît presiunea parțială a trioxidului de sulf din gaze este în acest caz mai mică decît presiunea vaporilor de trioxid de sulf deasupra oleumului de 60%. Astfel, la 40°C, această presiune, stabilită pe cale experimentală, este de 217 mmHg, în timp ce presiunea parțială a trioxidului de sulf de 7% din gazele de conversie este doar de $0{,}07 \times 760 = 53$ mmHg (se consideră că absorbția trioxidului de sulf are loc la presiunea de 760 mmHg). În consecință pentru obținerea oleumului cu 60% trioxid de sulf liber sînt necesare gaze cu un conținut în trioxid de sulf mult mai mare. Conținutul minim de trioxid de sulf din gaze, în cazul în care absorbția acestuia se realizează la 40°C, trebuie să fie de $\frac{217}{760} 100 = 28\%$. Cu cît această concentrație este mai mare, cu atît absorbția trioxidului de sulf are loc mai repede, datorită creșterii forței motrice de absorbție.

Trioxidul de sulf concentrat necesar fabricării oleumului de 60%, se poate obține prin distilarea oleumului de 20%. În acest scop se folosesc fie retorte de distilare așezate în cascadă (fig. 109), fie instalații mai simple formate din două schimbătoare de căldură așezate în serie (fig. 110).

Oleumul conținînd 20—30% trioxid de sulf liber (v. fig. 109) se introduce continuu în retorta *3*, scurgîndu-se apoi în retortele *2* și *1*, de unde este evacuat sub formă de acid sulfuric anhidru (liber de trioxid de sulf). Gazele de ardere produse în focarul *4* circulă în contracurent cu oleumul, astfel încît temperatura acestora scade pînă la circa 300°C în retorta *1* și pînă la 180°C în retorta *3*. Trioxidul de sulf rezultat în procesul distilării circulă prin conductele *6* și *7*, de unde este trimis în instalația de absorbție, în scopul obținerii oleumului cu 60% trioxid de sulf liber. Gazele ies prin canalul 5.

Instalația din figura 110 funcționează astfel: oleumul de 30% se introduce continuu printre țevile preîncălzitorului *2*, de unde este trimis prin

Scanned with OKEN Scanner

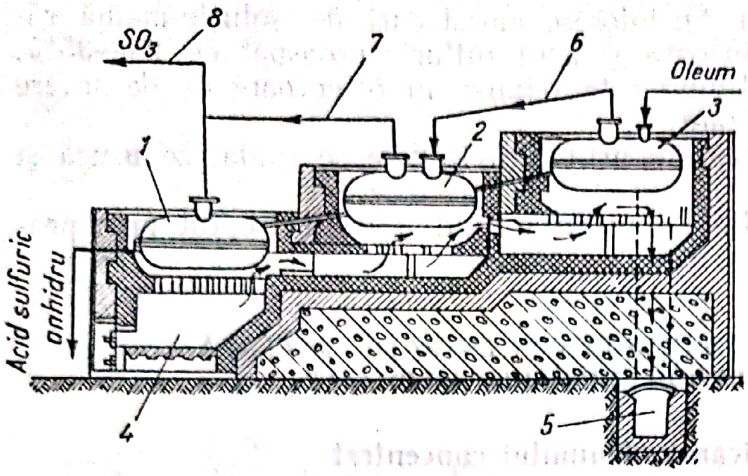


Fig. 109. Instalație pentru obținerea trioxidului de sulf concentrat.

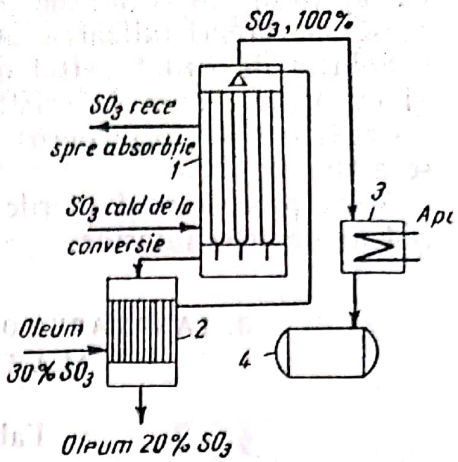


Fig. 110. Schema unei instalații de obținere a trioxidului de sulf stabilizat:

1 — coloană de distilare; *2* — preîncălzitor de oleum; *3* — răcitor; *4* — colector de trioxid de sulf lichid.

țevile distilatorului tubular *1*, scurgîndu-se sub formă de oleum cu 20% trioxid de sulf liber. Încălzirea oleumului care circulă prin țevile distilatorului *1*, se realizează cu ajutorul gazelor de conversie calde care circulă printre țevile distilatorului *1*. Trioxidul de sulf este evacuat pe la partea superioară a distilatorului *1*, de unde, după răcire, poate fi trimis la absorbție, în vederea obținerii oleumului de 60% folosindu-se în acest scop drept absorbant oleumul de 20%.

b. Fabricarea trioxidului de sulf stabilizat

Pentru procesele de sulfonare, în locul acidului sulfuric concentrat și a oleumului se folosește pe scară din ce în ce mai largă, trioxid de sulf gazos sau lichid.

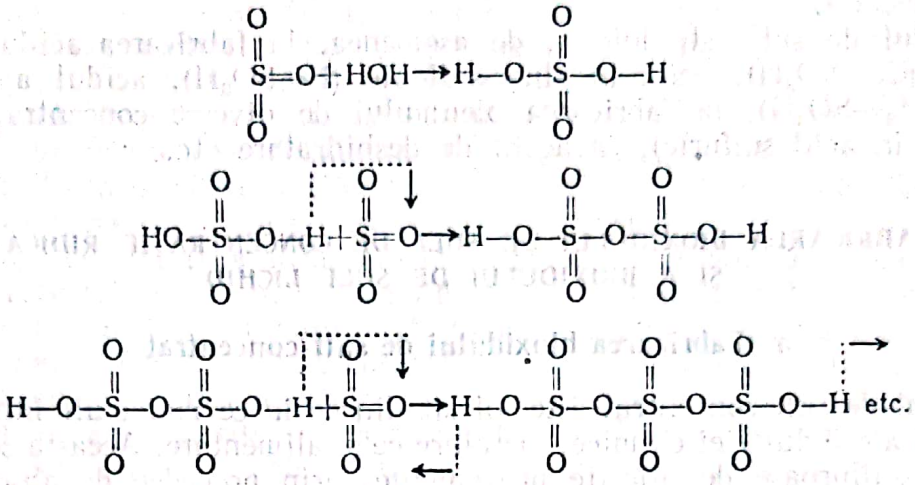
Utilizarea trioxidului de sulf concentrat lichid prezintă însă dificultăți, datorită tendinței de polimerizare a acestuia. Folosirea polimerilor solizi ai trioxidului de sulf nu este practic posibilă, întrucît prin încălzirea acestora are loc o degajare bruscă a trioxidului de sulf gazos, dezvoltîndu-se astfel presiuni de vapori mari, care pot provoca explozii. În consecință s-au căutat procedee care să asigure stabilizarea, adică menținerea trioxidului de sulf sub formă lichidă, greu polimerizabilă, cu un punct de cristalizare cît mai coborît.

Trioxidul de sulf lichid cristalizează în trei forme și anume, α, β și γ care se deosebesc prin temperaturi de cristalizare și prin aspect. Forma α cristalizează la 62,2°C, forma β la 32,5°C, iar forma γ la 16,8°C. Primele două forme au aspect fibros în timp ce ultima se prezintă sub formă de prisme.

Datorită temperaturii de topire joase, forma γ este singura folosită în practică. Utilizarea acesteia este însă mult îngreuiată de faptul că, în prezența urmelor de apă, polimerizează foarte ușor, transformîndu-se într-o masă solidă. Pentru stabilizarea formei γ se folosesc inhibitori de polimerizare. Aceștia împiedică sau întîrzie polimerizarea.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul de polimerizare a trioxidului de sulf lichid în prezența apei este următorul: se presupune că polimerizarea se produce prin migrarea unui proton, conform schemei:

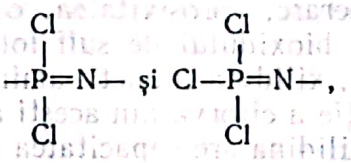


Prin folosirea stabilizatorilor (inhibitorilor de polimerizare) acest proces este împiedicat sau încetinit. Aceasta depinde de natura și cantitatea de stabilizator folosită.

Se cunosc numeroase substanțe, atît organice cît și anorganice capabile să stabilizeze trioxidul de sulf lichid.

Printre stabilizatorii cei mai energici se numără anhidrida borică (B_2O_3) și diferiți compuși cu bor, cum sînt: acidul boric (H_3BO_3), boraxul ($Na_2B_4O_7$), clorura de bor (BCl_3) etc. Cantitatea folosită pentru stabilizare variază în limite foarte largi (0,01—2% din greutatea trioxidului de sulf) în funcție de umiditate și temperatură.

O altă clasă de stabilizatori o constituie compușii fosforului care conțin grupări:



cum sînt polimerii clorurii de fosfonitril $(NPCl_2)x$, în care $x = (3—6)$ și clorura acidului triclorfosfazosulfonic ($NPCl_3SO_2Cl$). De asemenea se poate folosi ca stabilizator și triclorura de fosfor (PCl_3).

Un efect stabilizant remarcabil îl are și sulfatul de dimetil, $(CH_3)_2SO_4$ care se folosește singur sau în amestec cu anhidrida borică. Pot fi folosite, de asemenea, tetraclorura de carbon, (CCl_4), clorura de tionil, ($SOCl_2$) etc.

Pentru obținerea trioxidului de sulf stabilizat, poate fi folosită instalația descrisă mai înainte (v. fig. 110). Trioxidul de sulf rezultat din distilarea oleumului, condensează în vasul *4*, în care se introduce cantitatea necesară de stabilizant. Trioxidul de sulf astfel obținut se depozitează și se transportă în vase de oțel închise, incomplet umplute, la temperaturi sub 25—30°C pentru a se evita tensiuni de vapori prea ridicate ale trioxidului de sulf.

c. Utilizările oleumului și ale trioxidului de sulf

Oleumul este folosit ca agent de sulfonare în industria detergenților, coloranților etc. În anumite procese de sulfonare se preferă trioxidul de sulf, deoarece, din reacțiile de sulfonare cu oleum sau acid sulfuric concentrat

rezultă apă[1], care diluează produsul sulfonat sau favorizează hidroliza acestuia, ceea ce nu se întîmplă în cazul sulfonării cu trioxid de sulf. În schimb puternica reactivitate a trioxidului de sulf necesită adesea o tehnică de sulfonare specială.

Trioxidul de sulf este folosit, de asemenea, la fabricarea acidului clor-sulfonic ($Cl—SO_3H$), acidului fluor-sulfonic ($F—SO_3H$), acidul amido-sulfonic ($NH_2—SO_3H$), la fabricarea oleumului de diverse concentrații (prin absorbție în acid sulfuric), ca agent de deshidratare etc.

4. FABRICAREA BIOXIDULUI DE SULF DE CONCENTRAȚIE RIDICATĂ ȘI A BIOXIDULUI DE SULF LICHID

a. Fabricarea bioxidului de sulf concentrat

Bioxidul de sulf concentrat este folosit din ce în ce mai mult într-o serie de ramuri ale industriei chimice, metalurgice și alimentare. Aceasta se obține din gaze sulfuroase de diferite proveniențe, prin procedee de absorbție și adsorbție.

Principiul procedeelor de absorbție constă în spălarea gazelor sulfuroase cu un absorbant adecvat, care reține numai bioxidul de sulf: gaze sulfuroase + absorbant = absorbant cu SO_2 + gaze neabsorbite ($N_2 + O_2 + SO_2$).

În faza a doua are loc degajarea bioxidului de sulf prin încălzirea absorbantului:

$$\text{absorbant cu } SO_2 \xrightarrow{\text{la cald}} \text{absorbant} + SO_2$$

Absorbantul regenerat este refolosit pentru absorbția unei alte cantități de bioxid de sulf ș.a.m.d.

Principalele criterii de alegere a absorbanților sînt capacitatea lor de absorbție, posibilitatea de regenerare, corosivitatea, costul.

Principalii absorbanți ai bioxidului de sulf folosiți în practică sînt apa, soluțiile de amoniac în apă, xilidina (dimetil-amino-benzenul) și dimetil-anilina. Capacitatea de absorbție a cîtorva din acești absorbanți reiese din figura 111. Se poate constata că xilidina are capacitatea de absorbție cea mai mare. Într-adevăr, pentru a se obține o soluție concentrată, conținînd, de exemplu 170 g SO_2/l este suficient, în cazul xilidinei, ca concentrația bioxidului de sulf în gazele sulfuroase să fie mai mare de 2,2% (punctul *a*), în timp ce în cazul dimetil-anilinei, această concentrație trebuie să depășească 3,4%

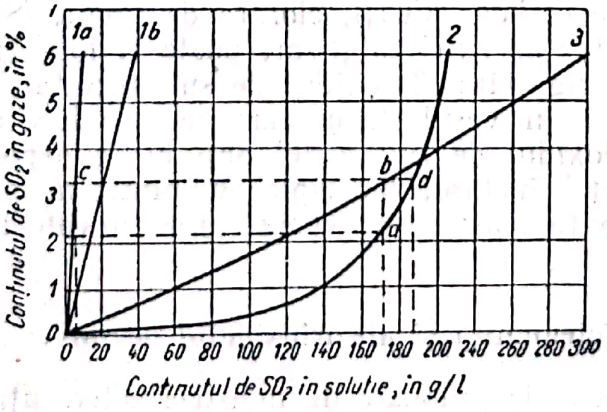


Fig. 111. Capacitatea de absorbție a bioxidului de sulf în diferiți absorbanți. Temperatura 20°C:

1, *a* — apă la 1 at; *1*, *b* — apă la 6 at; *2* — amestec xilidină-apă; *3* — dimetil-anilină.

[1] Ex. $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5—SO_3H + H_2O$.

(punctul *b*). În comparație cu xilidina și dimetil-anilina, apa este un absorbant foarte slab avînd o capacitate de absorbție redusă. Se constată (fig. 111) că prin absorbția bioxidului de sulf din gaze care conțin 3,4% SO_2 se poate obține, prin folosirea xilidinei, o soluție conținînd circa 190 g SO_2/l (punctul *d*), în cazul dimetil-anilinei o soluție de 170 g SO_2/l (punctul *b*), iar în cazul apei, o soluție conținînd doar 6 g SO_2/l (punctul *c*). Apa prezintă totuși marele avantaj că este ieftină și relativ ușor de regenerat.

Principiul procedeelor de absorbție este similar cu cel al procedeelor de adsorbție. În locul absorbanților lichizi (soluții) se folosesc adsorbanți solizi, a căror regenerare se face de asemenea prin încălzire.

Criteriile de alegere a adsorbanților sînt asemănătoare cu acelea care stau la baza alegerii absorbanților. În figura 112 sînt prezentate capacitățile de adsorbție a principalilor adsorbanți folosiți pentru adsorbția bioxidului de sulf din gazele sulfuroase. Se constată că schimbătorii de ioni tip IRA 400 (anioniți conținînd clor) au capacitatea de adsorbție cea mai mare, fiind urmați de cărbunele activ și sitele moleculare de 5 A. Dintre toți acești adsorbanți cel mai ieftin este cărbunele, fiind, deocamdată, cel mai utilizat în practică.

În cele ce urmează vor fi prezentate principalele procedee de obținere a bioxidului de sulf concentrat.

Absorbția bioxidului de sulf în apă. Apa, deși are o capacitate de absorbție mică, este folosită în practică datorită costului scăzut.

Capacitatea de absorbție a apei scade odată cu scăderea concentrației bioxidului de sulf în gaze (v. fig. 109). În consecință cu cît concentrația bioxidului de sulf în gaze este mai mică cu atît volumul de apă necesar pentru absorbția unei anumite cantități de bioxid de sulf va fi mai mare. În mod corespunzător va crește și energia necesară pentru recircularea apei în turnurile de absorbție, precum și energia termică folosită pentru desorbția bioxidului de sulf. De aceea absorția bioxidului de sulf în apă se consideră economică numai dacă concentrația acestuia în gaze este mai mare de 4%.

În figura 113 este prezentată schema unei instalații de obținere a bioxidului de sulf concentrat prin absorbție în apă.

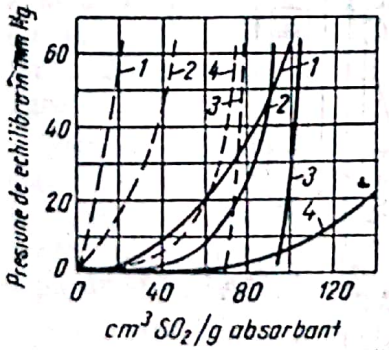


Fig. 112. Capacitatea de adsorbție a bioxidului de sulf în diferiți adsorbanți:

1 — silicagel; *2* — cărbune activ; *3* — site moleculare de 5 A; *4* — schimbător de ioni — IRA-400—Cl; linie continuă 25°C; linie întreruptă 100°C.

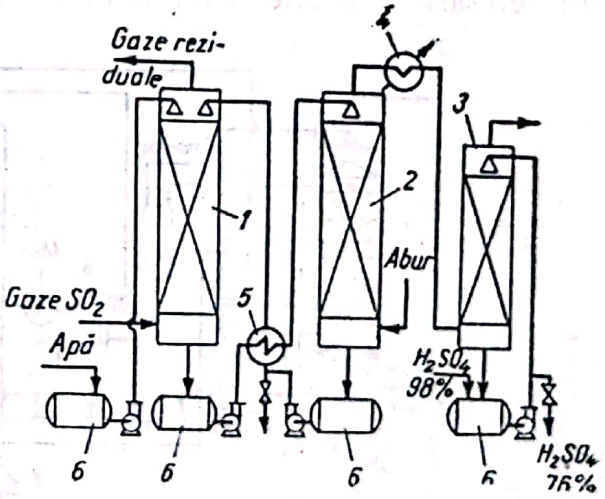


Fig. 113. Schema instalației de obținere a bioxidului de sulf concentrat, prin procedeul absorbției în apă:

1 — turn de absorbție; *2* — turn de desorbție; *3* — turn de uscare; *4, 5* — răcitoare; *6* — colectoare de soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele conținînd peste 4% SO_2 (de obicei 6—7%) intră în turnul de absorbție *1* stropit cu apă. Apa conținînd bioxid de sulf absorbit este trimisă în turnul de desorbție *2*, la baza căruia se introduce abur ca agent termic de desorbție. Bioxidul de sulf concentrat care părăsește coloana de desorbție este răcit în răcitorul 4, uscat cu acid sulfuric în turnul de uscare *3*, de unde este trimis spre utilizare.

Absorbția bioxidului de sulf în soluții amoniacale. Soluțiile apoase amoniacale sînt folosite pe scară largă pentru absorbția bioxidului de sulf datorită capacității de absorbție mari, ușurinței de regenerare și a costului relativ mic. Aceste soluții pot fi folosite cu rezultate bune pentru absorbția bioxidului de sulf din gaze diluate (chiar și sub 1% SO_2), ceea ce constituie un avantaj esențial.

Absorbția bioxidului de sulf poate fi reprezentată prin reacțiile:

$$2\,NH_3 + H_2O + SO_2 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_3 \qquad (93)$$

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2O + SO_2 \rightleftharpoons 2\,NH_4HSO_3 \qquad (94)$$

Desorbția bioxidului de sulf și regenerarea absorbantului $(NH_4)_2SO_3$ se produce prin încălzirea soluției de bisulfit:

$$2\,NH_4HSO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O \qquad (95)$$

Soluțiile de sulfit și bisulfit de amoniu se oxidează relativ ușor în prezența oxigenului din aer, trecînd în sulfați și bisulfați. Prin folosirea *inhibitorilor* (de exemplu derivați ai fenolului), viteza de oxidare scade considerabil.

În figura 114 este prezentată schema tehnologică de obținere a bioxidului de sulf concentrat prin procedeul amoniacal. Gazele sulfuroase intră în coloana de absorbție *1*, circulînd în contracurent cu soluția absorbantă, care se colectează la baza coloanei, de unde se scurge în rezervorul *5*. De aici soluția este trimisă la regenerare în coloana de distilare *2*, trecînd succesiv prin condensatorul *6* și preîncălzitorul cu abur *7*, în scopul preîncălzirii pînă la temperatura necesară desorbției bioxidului de sulf. Soluția regenerată este colectată

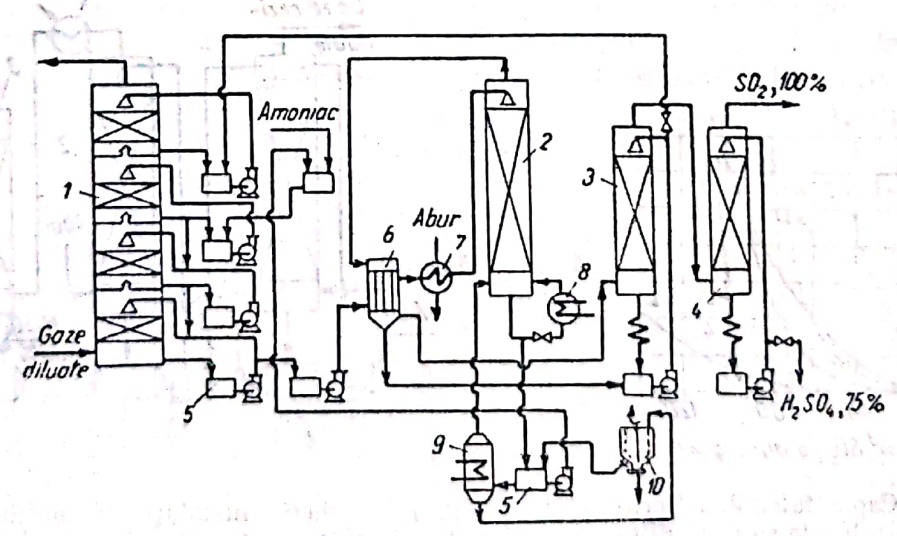


Fig. 114. Schema tehnologică de obținere a bioxidului de sulf concentrat prin procedeul amoniacal:

1 — coloană de absorbție; *2* — coloană de regenerare; *3* — turn de răcire; *4* — turn de uscare; *5* — rezervor tampon; *6* — condensator; *7*, *8* — preîncălzitoare cu abur; *9* — evaporator; *10* — centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner

la baza coloanei *2*, iar de aici trece în rezervorul colector *5*. Din rezervorul *5* o parte din soluție este trimisă spre coloana de absorbție *1*, iar restul în evaporatorul *9*, încălzit cu abur, în scopul concentrării sulfatului de amoniu rezultat din centrifuga *10*, care separă cristalele de sulfat de amoniu de soluția mamă.

Gazele rezultate în evaporatorul *9*, conținînd SO_2 și NH_3 intră la baza coloanei *2*, unde se amestecă cu gazele rezultate prin distilarea soluției de bisulfit de amoniu. Din coloana *2*, gazele trec succesiv prin condensatorul *6* și turnul de răcire *3*, în scopul condensării umidității din gaze, apoi în turnul de uscare *4*, de unde sînt trimise spre utilizare.

În practică se utilizează și o altă metodă de regenerare a bioxidului de sulf din soluțiile de bisulfit de amoniu și anume cu ajutorul acizilor sulfuric, fosforic sau azotic, obținîndu-se concomitent sulfați, fosfați sau azotați de amoniu, folosiți ca îngrășăminte.

În cazul folosirii acidului sulfuric au loc reacțiile:

$$2\,NH_4HSO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O \qquad (96)$$

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + H_2O \qquad (97)$$

Schema procedeului este prezentată în figura 115. Gazele sulfuroase intră la baza turnului de absorbție *1*, circulînd în contracurent cu soluția absorbantă de sulfit de amoniu. O parte din gaze trec în prealabil prin cristalizorul *3*, în scopul antrenării umidității conținute în sulfatul de amoniu.

Gazele părăsesc turnul *1*, practic libere de bioxid de sulf. Înainte de a fi evacuate în atmosferă acestea trec prin spălătorul *5* stropit cu acid sulfuric în vederea reținerii amoniacului antrenat cu gazele.

Din turnul de absorbție *1*, soluția trece în rezervorul *8*, în care se colectează și soluțiile ce rezultă din cristalizorul *3* și centrifuga *4*. Tot aici se adaugă și apa amoniacală.

O parte din soluția colectată în rezervorul *8* se recirculă, restul fiind trimis în colectorul *6*, iar de aici în coloana *2* de regenerare a bioxidului de sulf cu acid sulfuric. Soluția și acidul circulă în echicurent.

Bioxidul de sulf concentrat care părăsește coloana *2* este răcit în răcitorul *7* și apoi uscat într-un turn de uscare cu ajutorul acidului sulfuric concentrat, de unde este trimis la utilizare.

Soluția conținînd sulfat de amoniu este colectată la baza coloanei *2* și trimisă în cristalizorul *3*, apoi în centrifuga *4* în scopul cristalizării și separării sulfatului de amoniu.

Absorbția bioxidului de sulf în amine. După cum s-a arătat (v.fig.111)cele mai utilizate amine pentru absorbția bioxidului de sulf sînt xilidina (dimetil-amino-benzenul) și dimetil-anilina. În contact cu bioxidul de sulf acestea formează combinații instabile de ti-

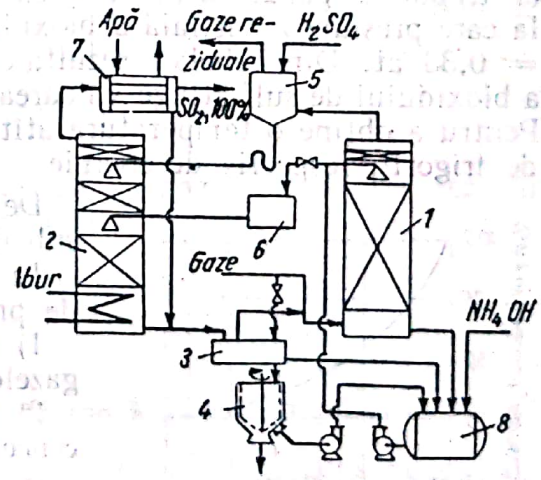


Fig. 115. Schema tehnologică a procedeului amoniacal de concentrare a bioxidului de sulf, folosind regenerarea cu acizi:

1 — turn de absorbție; *2* — coloană de regenerare; *3* — cristalizor; *4* — centrifugă; *5* — spălător de gaze; *6*, *8* — colectoare de soluție; *7* — răcitor de gaz.

Scanned with OKEN Scanner

pul X · SO_2 (în care X reprezintă amina). Din aceste combinaţii bioxidul de sulf este regenerat prin încălzire.

Instalaţiile folosite în acest scop sînt, în principiu, asemănătoare cu cele folosite pentru alţi absorbanţi (v. fig. 113 şi 114).

b. Lichefierea bioxidului de sulf

Bioxidul de sulf lichid se obţine industrial din gazele sulfuroase de diverse concentraţii. Cu cît concentraţia bioxidului de sulf este mai mare cu atît consumul de energie necesar lichefierii este mai mic (fig. 116).

Acest lucru poate fi uşor arătat dacă se cunoaşte variaţia presiunii de vapori a bioxidului de sulf lichid funcţie de temperatură.

Tabela 8

Temperatura, °C	—65	—50	—45	—30	—10	0	+10	+20
Presiunea SO_2, at	0,039	0,113	0,328	0,376	1,001	1,529	1,256	4,498

Se presupune că pentru lichefiere se dispune de bioxid de sulf 95% şi bioxid de sulf 7% şi că lichefierea este condusă la temperatură constantă, egală cu 30°C.

Presiunea minimă de lichefiere trebuie să fie în primul caz egală cu 4,489/0,95 = = 4,74 at, iar al doilea caz 4,498/0,07 = 64,3 at, deci cu mult mai mare. În consecinţă energia necesară comprimării gazului este considerabil mai mare în cel de-al doilea caz, iar instalaţia trebuie să fie mai rezistentă şi mai etanşă, deci mai scumpă.

Presiunea necesară comprimării gazului cu 7% SO_2 poate fi micşorată dacă lichefierea este condusă la o temperatură mai joasă. Astfel dacă se propune ca presiunea de lichefiere a gazului cu 7% SO_2 să fie micşorată pînă la 4,74 at (presiunea minimă de lichefiere a gazului cu 95% SO_2 la 30°C) ar trebui ca gazul cu 7% SO_2 să fie răcit, şi anume pînă la temperatura la care presiunea parţială a bioxidului de sulf este egală cu 0,07 × 4,74 = = 0,33 at. Din tabela 6 rezultă că temperatura la care presiunea de vapori a bioxidului de sulf atinge valoarea de 0,33 at este de aproximativ —45°C. Pentru a obţine o temperatură atît de scăzută este necesar un consum mare de frigorii, respectiv de energie.

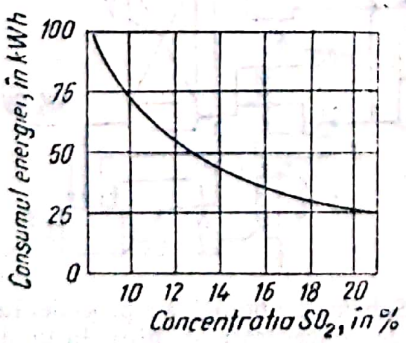


Fig. 116. Variaţia consumului energiei de compresie, necesare lichefierii bioxidului de sulf, funcţie de concentraţia acestuia.

De aceea lichefierea gazelor cu un conţinut sub 6—7% SO_2 este considerată neeconomică.

În practică au fost adoptate două categorii de procedee de lichefiere şi anume:

1) Procedee de lichefiere cu preconcentrarea gazelor.

2) Procedee directe de lichefiere (fără preconcentrare).

Procedee de lichefiere cu preconcentrarea gazelor. Lichefierea gazelor concentrate este relativ simplă, necesitînd un consum relativ mic de energie (dacă se face abstracţie de energia consumată pentru concentrarea gazelor).

Scanned with OKEN Scanner

Bioxidul de sulf concentrat necesar lichefierii se obține conform procedeelor descrise mai înainte. După purificare și uscare, acesta este comprimat la 5—6 at, într-un compresor adecvat și răcit într-un răcitor cu apă. În aceste condiții bioxidul de sulf se lichefiază, fiind depozitat într-un rezervor rezistent la presiune.

Procedee directe de lichefiere. După cum s-a arătat, procedeele directe de lichefiere realizează lichefierea bioxidului de sulf fără o preconcentrare anterioară a acestuia. În consecință, în cazul unor asemenea procedee, sînt necesare presiuni mai ridicate, respectiv temperaturi mai coborîte decît în cazul procedeelor cu preconcentrare. Presiunea și temperatura de lucru depind, evident, de concentrația bioxidului de sulf.

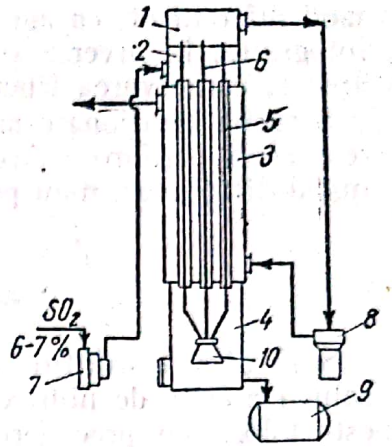


Fig. 117. Schema de lichefiere a bioxidului de sulf la 20 atmosfere:

1, 2, 3, 4 — camere; *5, 6* — țevi pentru circulația gazelor; *7* — compresor; *8* — mașină de destindere; *9* — colector pentru bioxid de sulf lichid; *10* — colector de gaze.

În figura 117 este reprezentată schema unei instalații pentru lichefierea directă a bioxidului de sulf a cărui concentrație este de 6—7%. Instalația este astfel concepută încît pentru lichefiere este suficientă o presiune de 20 at, fără folosirea vreunui agent frigorific exterior.

Gazele sulfuroase spălate și apoi uscate sînt comprimate la 20 at în compresorul *7*, de unde sînt trimise în camera *2* a instalației de condensare. De aici gazele trec prin țevile *5* ale camerei de condensare *3*, unde are loc lichefierea bioxidului de sulf care se colectează în camera *4*. Gazele nelichefiate sînt evacuate din camera *4*, prin țevile de cupru *6*, în camera *1*, iar de aici în mașina de destindere *8*, unde datorită destinderii de la 20 la 1 at, temperatura scade de la 15 la —80°C, producînd răcirea corespunzătoare (aproximativ pînă la —65°C) a gazelor sulfuroase care circulă prin țevile *5*, răcire suficientă pentru a realiza lichefierea bioxidului de sulf.

După cum rezultă din tabela 6, la —65°C presiunea de vapori a bioxidului de sulf lichid este de 0,04 at. Prin urmare conținutul de bioxid de sulf din gaze care a rămas nelichefiat va fi egal, în acest caz, cu:

$$C_n = \frac{0{,}04}{20} 100 = 0{,}2\%$$

Dacă conținutul inițial al bioxidului de sulf în gaze este de 7% rezultă că pierderea P de bioxid de sulf nelichefiat este:

$$P = \frac{0{,}2}{7} 100 = 2{,}85\%$$

5. FABRICAREA SĂRURILOR DERIVATE DIN BIOXIDUL DE SULF

Bioxidul de sulf este utilizat în cele mai variate domenii, datorită, în special, proprietăților sale reductoare.

Una din utilizările mai importante se referă la fabricarea diverselor săruri, cum sînt sulfiții, bisulfiții, pirosulfiții, hidrosulfiții și tiosulfații metalelor alcaline. Ca și bioxidul de sulf, toate aceste săruri posedă proprietăți reducătoare și antiseptice, mai mult sau mai puțin pronunțate, putînd fi folosite, în

Scanned with OKEN Scanner

mod diferențiat, ca agenți de reducere în industria hîrtiei, a coloranților în fotografie, în diverse sinteze organice și ca produse antiseptice la tratarea apelor, conservarea fructelor etc.

Sărurile menționate mai sus pot fi considerate ca derivînd formal din acizii respectivi (sulfuros, pirosulfuros, hidrosulfuros și tiosulfuric) care, datorită instabilității lor, n-au putut fi izolați ca atare.

a. Sulfitul și bisulfitul de sodiu

Sulfitul și bisulfitul de sodiu se obțin prin absorbția bioxidului de sulf în soluții apoase de hidroxid sau carbonat de sodiu. Ultimul, fiind mai ieftin, este folosit cu precădere.

Absorbția bioxidului de sulf în soluții de carbonat de sodiu decurge conform reacțiilor:

$$2\,Na_2CO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_3 + 2\,NaHCO_3 \qquad (98)$$

$$2\,NaHCO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O + 2\,CO_2 \qquad (99)$$

În exces de bioxid de sulf, sulfitul de sodiu trece în bisulfit:

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\,NaHSO_3 \qquad (100)$$

În industrie se folosesc de cele mai multe ori gaze cu un conținut de 6—12% SO_2, rezultat din prăjirea diverselor minereuri cu sulf. Se pot folosi și gaze reziduale, conținînd 0,3—0,8% SO_2. Volumul gazelor ce trebuie transportate este însă, în acest caz, mult mai mare, ceea ce implică un consum mai mare de energie.

Ca absorbant se folosesc soluții apoase conținînd 20—22% Na_2CO_3.

Instalația (fig. 118) se compune din turnurile de absorbție *1* și *2* legate în serie cu vasele tampon *3* și *4*, rezervorul *5* pentru soluția de carbonat de sodiu și pompele centrifuge *6*. Gazele sulfuroase trec succesiv prin turnurile *1* și *2*, în contracurent cu soluția. Din vasul tampon *4* se scoate continuu soluția de bisulfit de sodiu, conținînd aproximativ 23% SO_2 legat.

Pentru obținerea sulfitului de sodiu, soluția de bisulfit se tratează cu carbonat de sodiu, cînd are loc reacția:

$$2\,NaHSO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (101)$$

Prin răcire se produce cristalizarea sulfitului de sodiu care se separă apoi prin centrifugare și se usucă.

Sulfitul de sodiu astfel obținut ($Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$) se prezintă sub formă de cristale incolore, ușor solubile în apă. Se poate obține de asemenea și sulfitul de sodiu anhidru.

Bisulfitul de sodiu se obține și se folosește sub formă de soluții.

În figura 119 poate fi urmărită evoluția reacțiilor 98—100 în turnurile de absorbție a bioxidului de sulf. Carbonatul de sodiu, avînd inițial concentrația de 20% se consumă treptat conform reacției 98 (curba *1*). Conform aceleiași reacții se formează concomitent sulfitul de sodiu (curba *3*) și bicarbonatul de sodiu (curba *2*). Acesta din urmă atinge concentrația maximă după ce soluția a parcurs aproximativ 20% din înălțimea totală a turnurilor de absorbție, după care începe să se consume conform reacției 99, atingînd concentrația

Scanned with OKEN Scanner

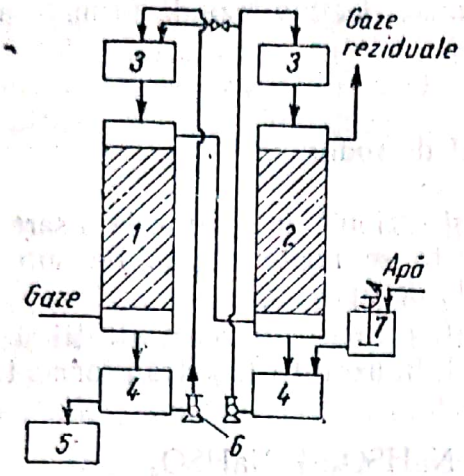


Fig. 118. Instalație pentru obținerea bisulfitului de sodiu:

1, *2* — turnuri de absorbție; *3*, *4* — vase tampon; *5* — rezervor; *6* — pompe centrifuge; *7* — rezervor pentru prepararea soluției de carbonat de sodiu.

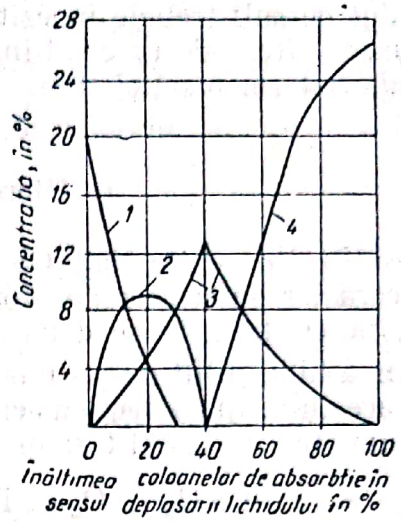


Fig. 119. Variația compoziției soluției funcție de înălțimea turnului de absorbție, în procesul absorbției bioxidului de sulf:

1 — Na_2CO_3; *2* — $NaHCO_3$; *3* — Na_2SO_3; *4* — $NaHSO_3$.

maximă după ce soluția a parcurs aproximativ 40% din înălțimea turnurilor. În continuare începe transformarea sulfitului în bisulfit conform reacției 100 (curba *4*).

b. Pirosulfitul de sodiu

Pirosulfitul de sodiu $Na_2S_2O_5$, denumit și metabisulfit, provine din bisulfit de sodiu. Față de acesta din urmă are avantajul că se prezintă cristalizat, putînd fi mai ușor de transportat și manipulat, avînd totodată un conținut de bioxid de sulf mai mare (circa 60%).

Pirosulfitul de sodiu se poate obține atît prin procedee umede cît și prin procedee uscate.

Unul din procedeele umede mai frecvent utilizate constă în saturarea cu bioxid de sulf a soluției de bisulfit de sodiu în care s-a introdus în prealabil carbonat de sodiu. Pirosulfitul se separă prin cristalizare.

Reacțiile care au loc pot fi reprezentate astfel:

$$2\,NaHSO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na_2SO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (102)$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2S_2O_5 \qquad (103)$$

Procedeul uscat constă în tratarea carbonatului de sodiu conținînd 14—16% apă, cu bioxid de sulf. Au loc reacțiile:

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2 \qquad (104)$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2S_2O_5 \qquad (105)$$

Procesul poate fi realizat fie în tobe cilindrice orizontale prevăzute cu amestecător, fie în cuptoare mecanice, asemănătoare cu cele folosite la arderea piritei. În ambele cazuri bioxidul de sulf circulă în contracurent cu carbonul de sodiu solid.

Scanned with OKEN Scanner

Bioxidul de sulf trebuie umezit, întrucît gazul uscat usucă carbonatul de sodiu umed, viteza de uscare fiind mai mare decît viteza de formare a pirosulfitului conform reacției 105.

c. Hidrosulfitul de sodiu

Hidrosulfitul de sodiu $Na_2S_2O_4$, numit și ditionit de sodiu este o sare instabilă cu caracter puternic reducător. Aceasta se poate obține fie sub formă anhidră, fie cristalizată cu două molecule de apă.

Obținerea hidrosulfitului este relativ dificilă datorită reactivității și instabilității acestuia. În contact cu aerul umed, hidrosulfitul se transformă treptat într-un amestec de bisulfit și bisulfat:

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_3 + NaHSO_4 \qquad (106)$$

Procedeul industrial cel mai răspîndit de obținere a hidrosulfitului de sodiu se bazează pe reducerea acidului sulfuros cu pulbere de zinc conform reacției:

$$Zn + 2\,H_2SO_3 \rightarrow ZnS_2O_4 + 2\,H_2O \qquad (107)$$

Soluția de hidrosulfit de zinc astfel obținută se amestecă cu carbonat de sodiu, obținîndu-se hidrosulfitul de sodiu:

$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnCO_3 \qquad (108)$$

Carbonatul de zinc insolubil se îndepărtează prin filtrare, în soluție rămînînd doar hidrosulfitul de sodiu. Prin adăugarea clorurii de sodiu, acesta precipită sub formă cristalizată cu două molecule de apă. Prin eliminarea apei de cristalizare se obține sarea anhidră mai stabilă.

În procesul fabricării hidrosulfitului de sodiu, trebuie respectate anumite condiții tehnologice. Astfel, suspensia apoasă conținînd aproximativ 25% pulbere de zinc, trebuie saturată cu bioxid de sulf 100%. Folosirea directă a bioxidului de sulf din gazele sulfuroase rezultate prin arderea diverselor minereuri de sulf nu este posibilă, întrucît aceste gaze conțin oxigen care ar provoca transformarea hidrosulfitului conform reacției 106.

Saturarea cu bioxid de sulf are loc într-un reactor cu agitator, prevăzut cu serpentine de răcire cu apă, cu ajutorul cărora temperatura este menținută între 40 și 50°C. Timpul de saturare variază între 1,5 și 2,5 ore.

Reacția dintre hidrosulfitul de zinc și carbonatul de sodiu are loc sub agitare continuă, timp de 30—40 min la 25—35°C. În aceste condiții se formează un carbonat de zinc cu cristale mari, ușor filtrabile.

După filtrarea carbonatului de zinc soluția conține minimum 170 g/l hidrosulfit de sodiu și un mic exces de carbonat de sodiu.

Cristalizarea din soluție a hidrosulfitului cu ajutorul clorurii de sodiu are loc la rece (20—25°C) într-un rezervor cu agitator prevăzut cu serpentine de răcire.

Cristalele de hidrosulfit de sodiu se separă prin decantare, apoi se usucă lent la 58—60°C, aproximativ 60 min, obținîndu-se hidrosulfit anhidru.

Urmele de umiditate se îndepărtează prin spălare cu alcool etilic și uscare sub vid, la 80—100°C.

Pentru a reduce cît mai mult posibilitatea de transformare a hidrosulfitului de sodiu în produși nedoriți (v. reacția 106) soluțiile de hidrosulfit se acoperă

Scanned with OKEN Scanner

în timpul prelucrării, cu un strat izolator de benzen. Cu toate aceste măsuri de precauție, randamentul global de transformare a materiilor prime în hidrosulfit nu depășește 40%. Așa se explică de ce acest produs este mai scump decît alte săruri ce provin din bioxid de sulf (de exemplu de 7—8 ori mai scump decît sulfitul de sodiu anhidru).

d. Rongalita

Rongalita sau sulfoxilatformaldehid de sodiu, $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2\,H_2O$, este, de asemenea, o sare cu caracter puternic reducător. Aceasta se obține, în condiții industriale, din bisulfit de sodiu și pulbere de zinc, în prezența formaldehidei, conform reacției globale

$$NaHSO_3 + Zn + CH_2O + H_2O \rightarrow NaHSO_2 \cdot CH_2O + Zn(OH)_2 \quad (109)$$

Reacția decurge la 90—95°C.

Pentru obținerea unui produs cît mai omogen și cu randament cît mai ridicat este necesar să se folosească un exces mare de pulbere de zinc, întrucît suprafața acestuia se acoperă treptat cu hidroxid de zinc. Pentru a se evita cît mai mult această acoperire se lucrează sub agitare energică.

Rongalita cristalizează cu două molecule de apă. Prin deshidratare se obține un produs mult mai stabil.

e. Tiosulfatul de sodiu

Tiosulfatul de sodiu, $Na_2S_2O_3$ se obține de cele mai multe ori cristalizat cu cinci molecule de apă.

Există diverse procedee de obținere a tiosulfatului, mai importante fiind procedeele de sulfit și sulfură.

Procedeul sulfit. Acesta se bazează pe reacția dintre sulfitul de sodiu și sulful elementar:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3 \quad (110)$$

Reacția are loc la fierbere, cu viteză relativ redusă (procesul durează 3—5 ore).

Fierberea soluției de sulfit are loc într-un reactor de fontă prevăzut cu agitator și manta de încălzire cu abur.

Pentru a se împiedica descompunerea sulfitului, în reactor se introduce și o soluție concentrată de hidroxid de sodiu.

După terminarea reacției, în reactor se adaugă o soluție de bisulfit de sodiu, în scopul depărtării excesului de hidroxid de sodiu:

$$NaOH + NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O \quad (111)$$

După filtrarea soluției de impurități are loc cristalizarea tiosulfatului.

Procedeul de sulfură. Obținerea tiosulfatului de sodiu prin acest procedeu are la bază reacția globală:

$$2\,Na_2S + Na_2CO_3 + 4\,SO_2 \rightarrow 3\,Na_2S_2O_3 + CO_2 \quad (112)$$

Scanned with OKEN Scanner

Soluția conținînd 120—130 g/l Na_2S și 60—80 g/l Na_2CO_3 se saturează cu bioxid de sulf 6—7%. Saturarea are loc într-un turn de absorbție cu umplutură ceramică.

La ieșire din turnul de absorbție soluția conține 250—300 g/l $Na_2S_2O_3$. După filtrare pe un filtru-presă, soluția este supusă concentrării pînă la 700—900 g/l $Na_2S_2O_3$. Prin răcirea soluției pînă la 20—30°C cristalizează $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, care se separă de soluția mamă prin centrifugare.

E. MĂSURI DE PROTECȚIE A MUNCII

Obținerea acidului sulfuric într-o instalație care folosește ca materie primă pirita, necesită următoarele faze: depozitarea piritei, concasarea, cernerea, prăjirea, purificarea gazelor sulfuroase, oxidarea SO_2 la SO_3, absorbția SO_3 și depozitarea acidului.

Măsurile de protecție a muncii trebuie să asigure condițiile pentru deservirea utilajelor și supravegherea procesului tehnologic, astfel încît să fie înlăturat orice pericol privind personalul în cauză.

Accidentele ce pot surveni pot fi specifice acestei fabricații (arsuri cu acid, intoxicații cu gaze), sau cu caracter mai general (accidente mecanice, electrice, termice).

Materia primă, pirita, poate fi adusă în uzină sub formă de bulgări sau măcinată. Ca bulgări se mărunțește prin concasare. Atît la descărcarea piritei din vagoane, cît și la concasare și manipulare în depozite se degajă praf, care inhalat dăunează căilor respiratorii. Pentru evitarea inhalării prafului, muncitorii care deservesc această parte a instalației vor purta măști de protecție contra prafului.

Controlul bunei funcționări a cuptorului de prăjire se face prin guri de observație prevăzute anume, protejate cu ecrane de mică sau sticlă termoizolantă, care protejează împotriva prafului și gazelor fierbinți.

Asupra organismului uman, SO_2 acționează în primul rînd ca un iritant local al mucoaselor aparatului respirator și a ochilor. Pentru a evita scăpările de gaze conținînd SO_2 în cuptorul de ardere a piritei și pe conducte se menține în permanență o ușoară depresiune.

În cazul unor defecțiuni care reclamă totuși intervenția omului, acesta va purta mască de gaze.

Trioxidul de sulf atacă mucoasele căilor respiratorii superioare, avînd un efect mult mai puternic decît SO_2.

Din cauza avidității mari pentru apă, acidul sulfuric o absoarbe din substanțele cu care vine în contact. Datorită acestei proprietăți, cît și caracterului său oxidant, acidul sulfuric concentrat distruge țesăturile vegetale și animale. Ajuns pe piele provoacă răni grave într-un timp scurt.

În timpul oricărei intervenții în zona unde circulă acid sulfuric (purificarea gazelor, absorbția, depozitarea) se va purta echipamentul de protecție format din costum de lînă, cizme și mănuși de cauciuc și ochelari de protecție. Nu se vor executa reparații în timpul funcționării, se vor opri pompele de recirculare a acidului, iar atunci cînd necesitățile reclamă intervenția operatorului în interiorul unui turn de absorbție sau uscare a gazelor, se va izola în prealabil turnul și se va face spălarea cu apă pentru îndepărtarea acidului din interior.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă s-au produs totuşi stropiri cu acid sulfuric, se vor lua măsuri de prim ajutor, astfel: se tamponează bine suprafaţa respectivă cu o cîrpă uscată, se spală cu foarte multă apă, după care se neutralizează urmele de acid cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 5%.

Ţinîndu-se seama de mulţimea de utilaje pe care le are secţia, se vor evita accidentele mecanice ce se pot produce din cauza pieselor în mişcare. Aceasta se realizează prin oprirea utilajului înainte de orice intervenţie a omului (curăţire, ungere), protejare cu plase sau carcase de protecţie a transmisiilor.

Evitarea accidentelor de ordin electric se face prin deservirea reglementară a acestor instalaţii şi intervenţia în caz de defecţiune numai a personalului calificat în acest sens.

Accidentele de natură termică, care pot avea loc mai ales în instalaţia de recuperare a căldurii din cuptorul de prăjire a piritei, pot fi prevenite printr-o bună întreţinere a acestora (pompe, conducte) şi deservirea lor cu personal calificat.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

FABRICAREA CARBURILOR

Principalele carburi cu utilizări industriale sînt carbura de calciu și carbura de siliciu. O parte importantă din producția de carbură de calciu (carbid) este utilizată pentru obținerea acetilenei. Cantități mai mici sînt utilizate la desulfurarea băilor de fier brut și oțel, la obținerea unor metale ca Bi, Be, Mo, W, Mg, Ca[1], iar în unele țări la obținerea cianamidei de calciu[2].

Carbura de siliciu (cunoscută sub denumirea de carborund, carbosilit etc.) este utilizată pentru duritatea sa ridicată (comparabilă cu duritatea carburii de bor și a diamantului), în industria abrazivilor. Datorită conductivității termice excelente și a rezistenței la agenții chimici chiar și la temperaturi ridicate, carbura de siliciu se utilizează la fabricarea echipamentului refractar al unor cuptoare industriale speciale, care să asigure un transfer termic ridicat. Prelucrată cu lianți potriviți, carbura de siliciu servește la obținerea unor rezistențe electrice termostabile. În industria siderurgică carbura de siliciu este utilizată ca dezoxidant al fontei și oțelului.

La noi în țară, carbura de siliciu se fabrică la Combinatul Chimic Tîrnăveni. Carbura de siliciu se fabrică la Uzinele „Carbochim" din Cluj-Napoca.

A. CARBURA DE CALCIU

Carbura de calciu se obține conform reacției:

$$CaO + 3\ C \rightarrow CaC_2 + CO \qquad (1)$$

Reacția este puternic endotermă.

Pentru ca procesul să decurgă cu o viteză suficient de mare se lucrează la temperaturi relativ mari (1 800—2 100°C). Sub vid temperatura poate fi coborîtă cu 100—150°C, reacția desfășurîndu-se în fază solidă, fără formare de topituri. Mecanismul procesului nu este încă pe deplin lămurit. La temperatura arcului electric, oxidul de calciu se încălzește puternic, reacționînd cu carbonul conform reacției (*1*). În carbidul primar format se dizolvă continuu oxid de calciu, care reacționează cu carbonul, formînd noi cantități de carbid.

---

[1] Astfel, prin hidrogenarea carbidului, rezultă hidrura de calciu, din care se obține calciu metalic.

[2] $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$.

Scanned with OKEN Scanner

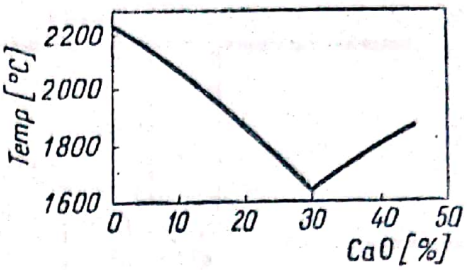


Fig. 120. Influența conținutului de oxid de calciu asupra temperaturii de topire a amestecurilor de CaC_2 și CaO.

Reacția este favorizată de prezența fazei lichide (topituri) care, așa cum rezultă din figura 120, apare la aproximativ 1 600°C.

Pentru a obține o carbură de calciu de calitate corespunzătoare, este necesar să se utilizeze materii prime de puritate mare, pentru a se evita formarea fosfurilor, azoturilor și sulfurii de calciu.

În procesul obținerii acetilenei din carbid, impuritățile pot genera hidrogen fosforat, amoniac, hidrogen sulfurat, care limitează utilizarea acetilenei în sinteze organice. Prezența unor cantități mici (1—2%) de oxizi de aluminiu, fier, magneziu, siliciu, favorizează procesul de topire și scurgerea din cuptor a carburii de calciu. În cantități mai mari aceste impurități reduc considerabil randamentul energetic al cuptorului.

Carbonul se folosește sub formă de antracit sau cocs. Acesta trebuie să aibă un conținut de cenușă cît mai scăzut (sub 10%), precum și o rezistență mecanică și electrică ridicată.

Raportul dintre carbon și oxidul de calciu în șarjă este cuprins între 0,55 și 0,65. Cu cît proporția de carbon este mai mare, cu atît carbura de calciu obținută este mai pură.

Fabricarea carburii de calciu se face exclusiv pe cale electrotermică, în cuptoare de construcție specială. Acestea pot fi monofazice (cu un singur electrod) sau trifazice (cu trei electrozi).

Cuptoarele moderne, de mare capacitate, sînt cuptoare trifazice, avînd cei trei electrozi dispuși ca în figura 121.

Schema unui cuptor de carbid este prezentată în figura 122. Elementele componente principale ale cuptorului sînt: cuva *3* în care se introduce sarja de materii prime, construită dintr-o manta metalică *4*, căptușită cu azbest și cărămizi de șamotă *5*. Între electrozii *12* și electrodul de fund *6* se produce arcul electric, care provoacă încălzirea materialului pînă la aproximativ 2 000°C. Electrozii sînt alimentați cu energie electrică de la transformatorul *17*. Acesta transformă curentul electric, ridicîndu-i intensitatea la valori foarte mari, în funcție de capacitatea cuptorului.

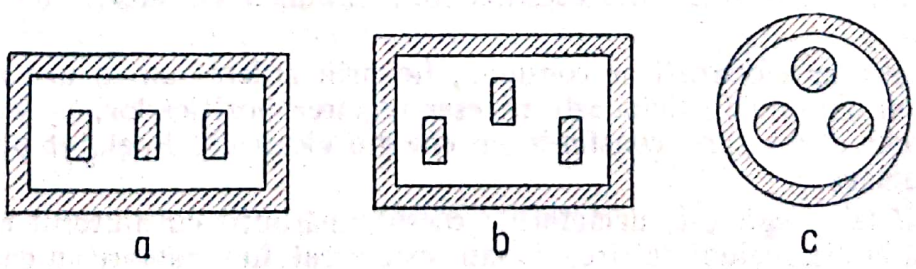


Fig. 121. Modalități de dispunere a electrozilor în cuptorul de carbură de calciu (vedere de sus):

a — electrozi într-un singur rînd; *b* — electrozi în vîrfurile unui triunghi; *c* — electrozi în vîrfurile unui triunghi echilateral.

Scanned with OKEN Scanner

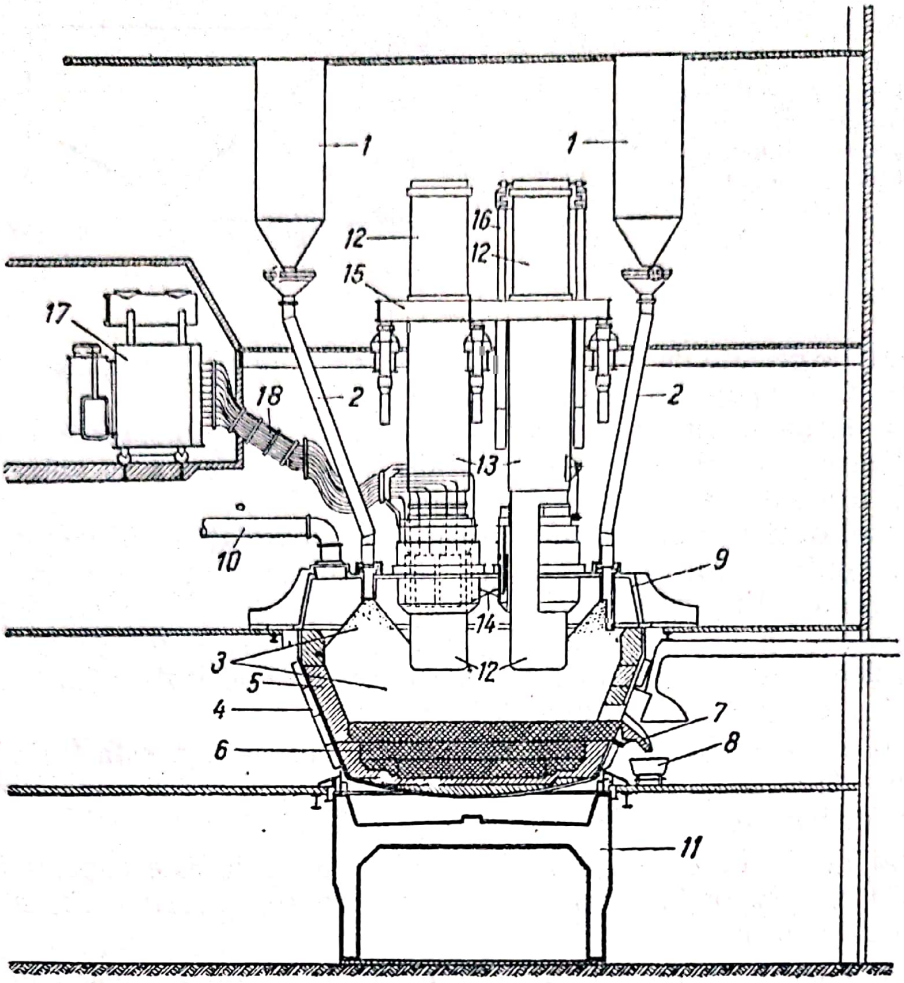


Fig. 122. Schema unui cuptor de carbid:

1 — buncăre de încărcare; *2* — tuburi de alimentare; *3* — cuva cuptorului; *4* — mantaua cuptorului; *5* — izolația de șamotă; *6* — podeaua cuptorului din plăci de cărbune (electrod de fund); *7* — dispozitiv pentru scurgerea carburii de calciu topite; *8* — vagonet cu creuzet; *9* — bolta cuptorului; *10* — conducte de evacuare a gazelor; *11* — fundație; *12* — electrozi de grafit; *13* — înveliș metalic; *14* — montură inferioară cu plăci de contact; *15* — dispozitiv de reglare a înălțimii electrozilor; *16* — dispozitiv de fixare a electrozilor; *17* — transformator; *18* — cabluri pentru curentul electric (secundar) de mare intensitate.

De exemplu un cuptor avînd capacitatea de cca 250 tone carbură de calciu pe zi necesită o putere de aproximativ 38 000 kW, care se asigură alimentînd cuptorul cu un curent de aproape 100 000 A la o tensiune de 127 V pe o singură fază[1].

Calitatea electrozilor are un rol deosebit. Pentru confecționarea acestora se utilizează antracitul, huila cocsificabilă, cărbunele de retortă, iar ca liant, gudronul.

Pe măsură ce electrozii se consumă, fie prin ardere sau în urma reacției acestora cu oxidul de calciu, este necesar reglarea poziției lor, în scopul asigurării unei alimentări constante cu energie electrică. Reglajul poziției se face automat.

Procesul tehnologic este următorul: cocsul, mărunțit cu ajutorul concasoarelor pînă la dimensiuni de circa 25 mm, este uscat, în uscătoare cu gaz metan, pînă la umiditatea remanentă 1%, după care se amestecă cu bulgări de oxid

[1] Pentru o singură fază puterea aparentă dezvoltată este $P' = 127\ V \times 100\,000\ A = 12{,}7 = 38{,}1$ MVA; pentru cele trei faze puterea totală va fi $P_t = 3 \times 12{,}7 = 38{,}1$ MVA.

Scanned with OKEN Scanner

de calciu (rezultat prin calcinarea carbonatului de calciu la aproximativ 1 100°C), în proporție de 60—65% oxid de calciu și 40—35% cocs. Șarja este introdusă în cuptor prin alimentatoarele *2*. O parte din oxidul de carbon, rezultat din reacție, arde la partea superioară a cuptorului, pînă la bioxid de carbon. Gazele evacuate sînt spălate de praf în spălătoare tip Venturi, după care se evacuează în atmosferă sau sînt arse. În cazurile cînd concentrația oxidului de carbon depășește 60%, gazele pot fi utilizate drept combustibil.

Carbura de calciu topită este evacuată prin dispozitivul de scurgere *7*, în cuve din plăci de fontă. După solidificare, materialul se concasează pînă la granulația de 80—90 mm.

Carbidul rezultat conține de regulă 80—82% CaC_2, 11—12% CaO, 3—4% C și alte impurități.

B. CARBURA DE SILICIU

Formarea carburii de siliciu decurge conform reacțiilor:

$$SiO_2 + 2\ C \rightarrow Si + 2\ CO \qquad (2)$$

$$Si + C \rightarrow SiC \qquad (3)$$

$$SiO_2 + 3\ C \rightarrow SiC + 2\ CO \qquad (4)$$

Reacțiile sînt puternic endoterme. Pentru ca viteza de formare a carburii de siliciu să fie suficient de mare, este necesar ca procesul să fie condus la temperaturi ridicate (2 000—2 100°C).

Pentru fabricarea industrială a carburii de siliciu se utilizează bioxid de siliciu (nisip sau cuarț) de puritate 99—99,9%, cărbune sub formă de cocs metalurgic, cocs de petrol sau antracit, clorură de sodiu, rumeguș de lemn.

Clorura de sodiu (în proporție de 2—10%) servește la înlăturarea oxizilor de fier și aluminiu, care trec în cloruri volatile.

Carbura de siliciu se obține în cuptoare electrice, de construcție specială (fig. 123). Drept rezistență electrică servește miezul de cărbune granulat *3*. Miezul este boltit în sus, deoarece în timpul reacției volumul amestecului scade, existînd pericolul întreruperii contactului dintre miez și masa de reacție. Acest lucru poate provoca formarea de arcuri electrice locale între miez și masa de reacție, care au drept rezultat supraîncălziri locale nedorite ale materialului. Din același motiv, miezul este îngroșat cu un strat de grafit fin *4*. Electrozii de cărbune sînt introduși prin pereții frontului.

Cîteva lamele de cupru puse între cărbuni servesc la alimentarea cu energie electrică.

Pentru fabricarea carburii de siliciu se folosesc cuptoare de diverse puteri (pînă la 5 000 kW). Fundul cuptorului *1* este confecționat din cărămizi de șamotă. Pereții frontali sînt

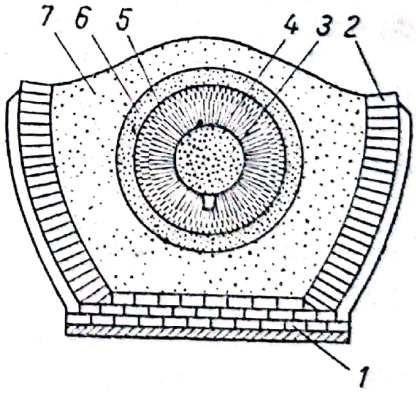


Fig. 123. Cuptor de carbură de siliciu — secțiune după terminarea reacției (compoziția șarjei este schematică):

1 — baza cuptorului; *2* — peretele lateral de cărămizi; *3* — miez încălzitor; *4* — grafit; *5* — cristale din carbură de siliciu; *6* — crustă albă; *7* — materii prime netransformate.

Scanned with OKEN Scanner

din cărămidă sau beton armat. Pereții laterali 2, bombați în afară, constau dintr-un singur rînd de cărămizi refractare, care, la scoaterea carburii de siliciu, pot fi detașate.

Pentru alimentarea cuptorului se folosește curent trifazic. Deoarece rezistența electrică a miezului de cărbune scade pe măsură ce temperatura se ridică este necesar, pentru alimentarea uniformă cu energie electrică, să se scadă treptat tensiunea de alimentare, ceea ce se realizează cu un transformator de curent.

Procesul de formare al carburii de siliciu durează 30—40 ore. La scoaterea acesteia din cuptor, se îndepărtează mai întîi crusta albă (*6*) care conține material netransformat și carbură de siliciu amorfă. Carbura de siliciu apare sub forma unui strat cilindric în jurul miezului de cărbune. Partea exterioară constă din cristale mici. Dimensiunea și luciul acestora crește spre centru.

Materialul cristalin este mărunțit în concasoare cu valțuri și în mori speciale, după care este trecut pe sita vibratoare cu ochiuri de 2—3 mm. Urmează spălarea cu abur și apă pentru îndepărtarea grafitului și spălarea cu soluție de hidroxid de sodiu pentru îndepărtarea bioxidului de siliciu și a impurităților de siliciu. Uneori se face o pretratare cu acid sulfuric în scopul dizolvării oxizilor de fier și aluminiu depuși pe suprafața cristalelor.

C. MĂSURI DE PROTECȚIE A MUNCII

Procesele de fabricație ale carburilor de calciu și siliciu prezintă pericolul inhalării de praf, gaze cu oxid de carbon, precum și pericolul de explozie datorat degajării oxidului de carbon. Utilizarea curenților de intensitate foarte mare ridică probleme de protecție împotriva electrocutării. În consecință este necesară respectarea strictă a normelor de protecția muncii, și anume:

— utilizarea hainelor de protecție, mănușilor, saboților de lemn și a ochelarilor de protecție;

— protejarea cu planșe de protecție a cuptorului;

— la coborîrea electrozilor în cuptorul de carbid, muncitorii trebuie să se îndepărteze de cuptor pentru a evita eventuala stropire cu carbid;

— părăsirea grabnică a locului de muncă în cazul unor eventuale explozii datorate oxidului de carbon;

— stingerea eventualelor incendii numai cu ajutorul stingătoarelor uscate sau nisipului uscat.

Orice intervenție se face după decuplarea cuptorului și după purjarea cu azot a spațiului conținînd oxid de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Cap. I. **Probleme generale** 3

A. Obiectul tehnologiei chimice chimică anorganice 3
B. Materii prime folosite în industria chimică anorganică. 3
C. Randamentul şi viteza de transformare a materiilor prime în produşi finiţi . . 5
a. Cinetica reacţiilor chimice în sisteme omogene 7
b. Cinetica proceselor chimice eterogene 8

Cap. II. **Tehnologia produselor sodice** 11

A. Fabricarea carbonatului de sodiu 12
1. Consideraţii generale 12
2. Prepararea materiilor prime 14
a. Obţinerea soluţiei de clorură de sodiu 14
b. Purificarea soluţiei de clorură de sodiu 15
c. Obţinerea bioxidului de carbon şi a oxidului de calciu 17
3. Absorbţia amoniacului 19
4. Carbonatarea. Precipitarea bicarbonatului de sodiu 21
5. Filtrarea bicarbonatului de sodiu 24
6. Calcinarea bicarbonatului de sodiu 25
7. Recuperarea amoniacului 27

B. Fabricarea hidroxidului de sodiu 28

1. Caustificarea carbonatului de sodiu 29
2. Separarea soluţiei clare de hidroxid de sodiu 31
3. Concentrarea soluţiilor de hidroxid de sodiu 33
C. Produse sodice derivate 35
1. Bicarbonatul de sodiu 35
2. Silicatul de sodiu 37
D. Măsuri de protecţie a muncii 38

Cap. III. **Tehnologia clorului şi a compuşilor derivaţi** 41

A. Fabricarea clorului 41
1. Procedee chimice 41
2. Procedee electrochimice 44
B. Utilizările principale ale clorului 64
1. Fabricarea acidului clorhidric 64
2. Fabricarea compuşilor clorului cu oxigenul 69
3. Fabricarea clorurilor anhidre 77
4. Măsuri de protecţie a muncii 79

Scanned with OKEN Scanner

Cap. IV. **Tehnologia compușilor cu sulf** 81

A. Procedee de obținere a sulfului 81
1. Obținerea sulfului elementar din zăcăminte de sulf nativ 81
2. Obținerea sulfului elementar din sulfuri metalice 84
3. Obținerea sulfului elementar din hidrogen sulfurat 85
4. Purificarea sulfului 87
B. Utilizările sulfului 88
C. Fabricarea acidului sulfuric 90
1. Materii prime pentru fabricarea acidului sulfuric 91
2. Compoziția gazelor de ardere 93
3. Chimismul proceselor de obținere a bioxidului de sulf 95
4. Procedee industriale de obținere a gazelor sulfuroase 97
5. Purificarea și uscarea gazelor de ardere 103
6. Conversia bioxidului de sulf 110
7. Absorbția trioxidului de sulf 124
8. Instalații de acid sulfuric de contact 128
9. Obținerea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză 130
10. Operații anexe 133
11. Coroziunea în industria acidului sulfuric 136
D. Valorificarea acidului sulfuric și a compușilor intermediari rezultați în procesul fabricării acestuia 137
1. Utilizări generale 137
2. Fabricarea sărurilor acidului sulfuric 138
3. Fabricarea oleumului de concentrație ridicată și a trioxidului de sulf stabilizat 145
4. Fabricarea bioxidului de sulf de concentrație ridicată și a bioxidului de sulf lichid 148
5. Fabricarea sărurilor derivate din bioxidul de sulf 153
E. Măsuri de protecție a muncii 158

Cap. V. **Fabricarea carburilor** 160

A. Carbura de calciu 160
B. Carbura de siliciu 163
C. Măsuri de protecție a muncii 164

Scanned with OKEN Scanner

Coli de tipar : 10,50
Bun de tipar : iunie 1979
Tiraj : 1600+50 ex. legate ½
Nr. Plan Editură : 15026.

Tiparul executat sub cd. 101 la I. P. „Filaret"
str. Fabrica de chibrituri nr. 9—11
București
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner